

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-502741

(P2005-502741A)

(43) 公表日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/626

F I

C08F 4/626

テーマコード (参考)

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2003-526962 (P2003-526962)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月9日 (2002.7.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年3月11日 (2004.3.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/021513
 (87) 国際公開番号 W02003/022890
 (87) 国際公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)
 (31) 優先権主張番号 60/318,805
 (32) 優先日 平成13年9月11日 (2001.9.11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599134676
 エクソンモービル・ケミカル・パテント・
 インク
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520
 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド
 ライブ 5200
 (74) 代理人 100071010
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人 100104086
 弁理士 岩橋 赳夫
 (74) 代理人 100121762
 弁理士 杉山 直人
 (74) 代理人 100126767
 弁理士 白銀 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンを製造する方法

(57) 【要約】

フローインデックス、メルトフロー比又はより高い又はより低い分子量成分の重量分率のような目標の性質を有する広範な又は双峰形分子量分布ポリオレフィンを製造する方法が開示されている。その方法は、メタロセン成分及び非メタロセン成分を含有するバイメタル触媒を用い、メタロセン及び非メタロセン部分の活性度は、有機アルミニウムと改質メチルアルミノキサン助触媒の比を調整することにより制御される。その方法は、ポリオレフィンが製造されるときに、リアルタイムベースでポリオレフィン性質のモニター及び調整を可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a)遷移金属の非メタロセン化合物及びメタロセン化合物を含有するバイメタル触媒前駆体を含有する触媒前駆体と、有機アルミニウム成分及び改質メチルアルミノキサン成分を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、

(b)重合条件下で、前記活性化触媒をオレフィンモノマーと接触させ、ポリオレフィンを生成すること、

(c)前記ポリオレフィンの少なくとも 1 つの生成物パラメーターを決定すること及び

(d)前記生成物パラメーターを目標生成物パラメーターと比較することに基づいて、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することを含む、ポリオレフィンを製造する方法。

10

【請求項 2】

少なくとも 1 つの生成物パラメーターが溶融流量を含み、目標生成物パラメーターが目標溶融流量を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶融流量がフローインデックス 12.1.6 である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

生成物パラメーターに基づいて、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することが、溶融流量を目標溶融流量と比較することを含む、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

生成物パラメーターに基づいて、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することが、

(d 1)溶融流量が目標溶融流量より小さい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大すること及び

(d 2)溶融流量が目標溶融流量より大きい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させること

の少なくとも 1 つを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

ポリオレフィンが、比較的より高い分子量ポリマー成分と比較的より低い分子量ポリマー成分とを含み、少なくとも 1 つの生成物パラメーターが、比較的より高い分子量ポリマー成分の重量分率を含み、目標生成物パラメーターが、比較的より高い分子量ポリマー成分の目標重量分率を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

生成物パラメーターに基づいて、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することが、より高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より大きい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大すること、又はより高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より小さい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させることを含む、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

接触、決定及び変更を各々、少なくとも 2 回行なう、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

有機アルミニウム成分が、少なくとも 1 つのトリアルキルアルミニウム化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

トリアルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムの少なくとも 1 つを含有する、請求項 9 に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

改質メチルアルミノキサン成分におけるアルミニウムに対する有機アルミニウム成分におけるアルミニウムのモル比が、0.1乃至50の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 2】

バイメタル触媒前駆体が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ及びタンタルの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの少なくとも1つのメタロセンを少なくとも1つ含有するメタロセン成分とを含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 3】

バイメタル触媒前駆体が、チタン及びバナジウムの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、ジルコニウムのメタロセンを少なくとも1つ含有するメタロセン成分とを含有する、請求項12に記載の方法。 10

【請求項 1 4】

オレフィンモノマーが少なくとも80重量%のエチレンを含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 5】

オレフィンモノマーが少なくとも1つのC₃-C₁₀α-オレフィンモノマーをさらに含有する、請求項14に記載の方法。

【請求項 1 6】

少なくとも1つの生成物パラメーターがメルトフロー比をさらに含み、目標生成物パラメーターが目標メルトフロー比をさらに含む、請求項1に記載の方法。 20

【請求項 1 7】

メルトフロー比がI_{21.6}/I_{2.16}である、請求項16に記載の方法。

【請求項 1 8】

(a)遷移金属の非メタロセン化合物及びメタロセン化合物を含有するバイメタル触媒前駆体を含有する触媒前駆体と、有機アルミニウム成分及び改質メチルアルミノキサン成分を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、

(b)重合条件下で、前記活性化触媒をオレフィンモノマーと接触させ、ポリオレフィンを製造すること、

(c)前記ポリオレフィンの溶融流量を決定すること及び 30

(d)溶融流量が目標溶融流量より小さい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大すること、又は溶融流量が目標溶融流量より大きい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させることを含む、目標溶融流量を有するポリオレフィンを製造する方法。

【請求項 1 9】

溶融流量がフローインデックスI_{21.6}である、請求項18に記載の方法。

【請求項 2 0】

接触、決定及び変更を各々、少なくとも2回行なう、請求項18に記載の方法。

【請求項 2 1】

有機アルミニウム成分が、少なくとも1つのトリアルキルアルミニウム化合物を含む、請求項18に記載の方法。 40

【請求項 2 2】

トリアルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムの少なくとも1つを含有する、請求項21に記載の方法。

【請求項 2 3】

バイメタル触媒前駆体が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ及びタンタルの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの少なくとも1つのメタロセンを少なくとも1つ含有するメタロセン成分とを含有 50

有する、請求項18に記載の方法。

【請求項24】

バイメタル触媒前駆体が、チタン及びバナジウムの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、ジルコニウムの少なくとも1つのメタロセンを含有するメタロセン成分とを含有する、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

オレフィンモノマーが少なくとも80重量%のエチレンを含有する、請求項18に記載の方法。

【請求項26】

オレフィンモノマーが少なくとも1つのC₃-C₁₀α-オレフィンモノマーをさらに含有する、請求項18に記載の方法。

10

【請求項27】

(a)遷移金属の非メタロセン化合物及びメタロセン化合物を含有するバイメタル触媒前駆体を含有する触媒前駆体と、有機アルミニウム成分及び改質メチルアルミノキサン成分を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、

(b)重合条件下で、前記活性化触媒をオレフィンモノマーと接触させ、ポリオレフィンを生成すること、

(c)より高い分子量ポリマー成分とより低い分子量ポリマー成分の少なくとも1つの重量分率を決定すること及び

(d)比較的より高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より大きい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大するか、又は比較的より高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より小さい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させることにより、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更すること

20

を含む、比較的より高い分子量ポリマー成分と比較的より低い分子量ポリマー成分とを含有し、かつ、比較的より高い分子量ポリマー成分及び比較的より低い分子量ポリマー成分の目標重量分率を有するポリオレフィンを製造する方法。

【請求項28】

接触、決定及び変更を各々、少なくとも2回行なう、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

有機アルミニウム成分が、少なくとも1つのトリアルキルアルミニウム化合物を含む、請求項27に記載の方法。

30

【請求項30】

トリアルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムの少なくとも1つを含有する、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

バイメタル触媒前駆体が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ及びタンタルの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの少なくとも1つのメタロセンを少なくとも1つ含有するメタロセン成分とを含有する、請求項27に記載の方法。

40

【請求項32】

バイメタル触媒前駆体が、チタン及びバナジウムの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分と、ジルコニウムのメタロセンを少なくとも1つ含有するメタロセン成分とを含有する、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

オレフィンモノマーが少なくとも80重量%のエチレンを含有する、請求項27に記載の方法。

【請求項34】

50

オレフィンモノマーが少なくとも1つの C_3-C_{10} - α -オレフィンモノマーをさらに含有する、請求項27に記載の方法。

【請求項35】

(i)(A)チタン及びバナジウムの少なくとも1つの非メタロセン化合物及び

(B)ジルコニウムのメタロセン化合物

を含有するバイメタル触媒前駆体と、

(ii)(A)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムから選ばれる有機アルミニウム化合物及び

(B)改質メチルアルミノキサン

を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、

(b)重合条件下で、前記活性化触媒を、80乃至99重量%のエチレンと1乃至20重量%の少なくとも1つの C_3-C_{10} - α -オレフィンを含有するモノマーと接触させ、ポリエチレンを製造すること、

(c)前記ポリオレフィンの熔融流量を決定すること及び

(d)熔融流量が目標熔融流量より小さい場合、改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムの比を増大するか又は、熔融流量が目標熔融流量より大きい場合、改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムの比を低減させること

を含む、目標熔融流量を有するポリエチレンコポリマーを製造する方法。

10

【請求項36】

(i)(A)チタン及びバナジウムの少なくとも1つの非メタロセン化合物及び

(B)ジルコニウムのメタロセン化合物

を含有するバイメタル触媒前駆体と、

(ii)(A)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムから選ばれる有機アルミニウム化合物及び

(B)改質メチルアルミノキサン

を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、

(b)重合条件下で、前記活性化触媒を、80乃至99重量%のエチレンと1乃至20重量%の少なくとも1つの C_3-C_{10} - α -オレフィンを含有するモノマーと接触させ、ポリエチレンを製造すること、

(c)より高い分子量ポリマー成分の重量分率を決定すること及び

(d)より高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より大きい場合、改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムの比を増大するか又はより高い分子量ポリマー成分の重量分率が目標重量分率より小さい場合、改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムの比を低減させることにより、改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムの比を変更すること

を含む、より高い分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分を含有し、より高い分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分の目標重量分率を有するポリオレフィンを生成する方法。

20

30

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、ポリオレフィン製造の方法に関する。より特定すると、本発明は、広範で双峰形の分子量分布を有するポリオレフィンを製造する方法及びそのようなポリオレフィンの、より高い分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分の相対量を制御する方法に関する。

【0002】

背景

強く、低熔融粘度を有するポリマーが必要とされる用途に、広範な分子量分布(“MWD” 50

”)を有するポリエチレンホモポリマー及びより高度のポリマー(コポリマー、ターポリマー等)が用いられ得る。広範なMWDポリマーにおいて、高い分子量画分は、強度に寄与し、低分子量画分は、低い溶融粘度に寄与する。

【 0 0 0 3 】

ポリマーの分子量分布の1つの尺度は、所定のポリマーについてのメルトインデックス($I_{2.16}$)に対するフローインデックス($I_{2.16}$)の比であるメルトフロー比(“MFR”)である。MFR値は、そのポリマーの分子量分布の指標であると考えられている。MFR値が高ければ高いほど、分子量分布は広い。比較的低い、例えば、約50未満の、MFR値を有するポリマーは、比較的狭い分子量分布を有する。比較的高い、例えば、約50より高い、MFR値は、一般的に、比較的広い分子量分布であることを示している。 10

【 0 0 0 4 】

ポリマー、例えば、線状低密度ポリエチレン(“LLDPE”)、並びにフィルム、吹き込み成形、及び例えば壘又は包装材料を製造するための他の用途においてしばしば用いられる高密度ポリエチレン(“HDPE”)のようなポリオレフィンの特徴付けるためにMWD及びMFRが用いられ得る。一般的に、例えば、フィルム形成プロセス中の、良好な加工性のためには広範なMWDを有するLLDPE及びHDPEを有することが望ましい。又、広いMWDを有するHDPE類(例えば、約0.940乃至0.965 g/cm³の密度)は、吹き込み成形用途における良好な加工性を有する。

【 0 0 0 5 】

例えば、壘、プラスチック袋及び管を製造するために、吹き込み成形において及びフィルム用途において、そのようなポリエチレン類が用いられ得る。 20

【 0 0 0 6 】

広範なMWDポリエチレンの製造のためのいくつかの方法が知られている。いくつかの方法は、触媒、典型的には、広範なMWDを有するポリオレフィンを固有に製造するクロム系触媒を用いる。それらの触媒は、広範なMWDを有するポリオレフィン類を製造するので、ポリエチレン製造は、単一の反応器において行なわれ得る。

【 0 0 0 7 】

広範なMWDのポリエチレンの製造のための他の方法は、タンデム反応器：直列に連結されている2つ以上の反応器、を用いる。タンデム反応器は、一般的に、チタン又はバナジウムに基づく触媒のような、狭いMWDを有するポリオレフィンを製造する触媒を用いて操作される。タンデムシステムにおける反応器は、典型的には、異なる反応条件下で、例えば、異なる量の連鎖移動剤を用いて、操作されて、複数峰形、例えば双峰形、であり得る広いMWDを有するポリオレフィンをもたらす。しかし、複数反応器を用いることにより、ポリマーの生産コストは増大する。さらに、生成された種々の重量分率は、最終生成物において適切に混合されていないことがあり得て、そのことは、生成物中にゲルのような、劣った溶融及び/又は加工特徴を有する生成物をもたらし得る。 30

【 0 0 0 8 】

広範なMWDのポリエチレンの製造のための他の方法は、バイメタル触媒を用いる。そのような方法は、米国特許第6,001,766号により例示されており、その特許の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。米国特許第6,001,766号における触媒は、2つの遷移金属化合物、遷移金属のシクロペンタジエニル錯体及び遷移金属の非メタロセン誘導体、を含有する。米国特許第6,001,766号において、触媒前駆体は、トリアルキルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物と改質メチルアルミノキサン(MMAO)との組み合わせを含有する助触媒で活性化される。前記特許は、バイメタルの触媒の異なる成分は、異なる水素応答を有し、従って、広範なMWDをもたらすことを開示しているが、ポリマー製造中にMWDを制御するための方法を開示しておらず、又、提示していない。 40

【 0 0 0 9 】

広範なMWDポリエチレンを製造するために、どの方法が用いられても、生成されたポリマーが目標の規格に合致することが望ましい。従って、規格のなかでも、ポリエチレンが 50

目標の範囲内のMWDを有することが重要であり得る。しかし、MWDは、種々の理由のために、予測及び／又は制御することが困難であり得る。

【0010】

ポリマー製造中に、より高い分子量のポリマー成分の重量分率及びより低い分子量のポリマー成分の重量分率を制御するための、ひいてはポリエチレンのMWDに影響を与えるためのいくつかの方法は知られている。単一反応器において、広範なMWDのポリエチレンを製造するためにバイメタルの触媒が用いられる場合、例えば金属装填法が用いられ得る。金属装填法では、触媒における金属成分の比の注意深い制御により重量分率が制御される。金属装填法での困難性は、触媒の2つの回分が決して同一ではなく、そして重合プロセスは触媒金属比以外の多数の操作パラメーターを含むことである。又、重合反応中に反
10
応器に入る供給原料における不純物は、2つの金属の効率に異なって影響を及ぼし得る。従って、金属の比において完全な制御が可能であったとしても、そのことは、ポリマーの重量分率に適切な制御を確保しない。

【0011】

米国特許第5,525,678号(その開示を引用により明細書に完全に組み込む)は、高分子量(HMW)ポリマー成分及び低分子量(LMW)ポリマー成分の重量分率を改変するのに必要な量で、水及び／又は二酸化炭素を重合反応器に供給することを含む、広範なMWDポリエチレンの重量分率を制御するための他の方法を開示している。その方法は、好ましくは、単一の重合反応器におけるバイメタルの触媒の使用向きである。他のバックグラウンド文献には、WO99/33563、米国特許第5,739,226号及びM. L. Br
20
ittoraによる

“Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene with $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ in Hexane”、POLYMER
42 6355-6361(2001)が含まれる。

【0012】

ポリオレフィンにおけるMFR、HMW成分及びLMW成分の重量分率並びに他の生成物パラメーターを制御する方法に対する必要性が残っている。そのような方法は、好ましくは、容易な制御を可能にし、それによって、目標規格に合致するポリオレフィンの製造を容易にするであろう。

概要

30

【0013】

有機アルミニウム成分及び他の助触媒成分の混合物を含む助触媒の、メタロセン成分及び非メタロセン成分を含むバイメタル触媒前駆体とともに組み合わせられた使用により、メタロセン成分及び非メタロセン成分の相対的触媒効率が制御され得ることが予期せずに見出された。有機アルミニウム助触媒、例えば、トリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム助触媒が、メタロセン触媒前駆体(例えば、ジルコニウムメタロセン触媒前駆体)を、かなりの程度まで活性化することについては知られていないので、このことは予測しない結果である。

【0014】

本発明は、HMWポリマー成分及びLMWポリマー成分の目標重量分率を有するポリオレ
40
フィンを製造するための方法に関する。本発明は、又、製造されるポリオレフィンのHMWポリマー成分及びLMWポリマー成分の重量分率を調整するために重合条件を改変するための方法に関する。

【0015】

1つの面において、本発明は、(a)遷移金属の非メタロセン化合物及びメタロセン化合物を含有するバイメタル触媒前駆体を含有する触媒前駆体と、有機アルミニウム成分及び改質メチルアルミノキサン成分を含有する助触媒とを化合し、活性化触媒を得ること、(b)重合条件下で、前記活性化触媒をオレフィンと接触させることにより、ポリオレフィンを製造すること、(c)製造された前記ポリオレフィンの少なくとも1つの生成物パラメーターを決定すること及び(d)(c)において決定された少なくとも1つの生成物パラメーター
50

の値に基づいて、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することを含む、ポリオレフィンを製造する方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

他の面において、本発明は、先に記載された方法により製造されるポリオレフィンを提供する。

【 0 0 1 7 】

いずれかの有用な生成物パラメーターが用いられ得るが、いくつかの態様において、生成物パラメーターには、ポリオレフィンの溶融流量(後に、より詳細に記載されるフローインデックス $I_{21.6}$ のような)、ポリオレフィンの重量分率、例えば、高分子量ポリマー分率及びポリオレフィンのメルトフロー比(MFR、 $I_{21.6}/I_{2.16}$ のような)の少なくとも1つが含まれる。より高いフローインデックスは、HMWポリマー成分の、より小さい重量分率を意味するということにおいて、ポリオレフィンの溶融流量及びHMWポリマー成分の重量分率が関連付けられる。

10

【 0 0 1 8 】

生成物パラメーターが、フローインデックスのような溶融流量を含む場合、生成物パラメーターに基づいて、改質されたメチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することは、ある態様において、ポリオレフィンの溶融流量を目標溶融流量と比較することを含む。生成物パラメーターが、より高い分子量のポリマー画分及びより低い分子量のポリマー画分の重量分率を含む場合、生成物パラメーターに基づいて、改質されたメチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を変更することは、いくつかの態様において、重量分率を目標の重量分率と比較することを含む。生成物パラメーターがメルトフロー比(MFR)を含む場合、生成物パラメーターに基づいて、改質されたメチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウムの比を変更することは、いくつかの態様において、目標メルトフロー比に対してポリオレフィンのメルトフロー比を比較することを含む。

20

【 0 0 1 9 】

生成物パラメーターが、フローインデックス $I_{21.6}$ のような溶融流量を含む場合、生成物パラメーターに基づいて、改質されたメチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウムの比を変更することは、(i)ポリオレフィンの溶融流量が目標最大溶融流量より小さい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大すること及び(ii)ポリオレフィンの溶融流量が目標最小溶融流量より大きい場合、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させることの少なくとも1つを含む。改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大することは、HMW成分の分率を低減し、改質メチルアルミノキサン成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させることは、HMW成分の分率を増大する。

30

【 0 0 2 0 】

製造、決定及び変更の工程を各々、少なくとも1回又は代替的には少なくとも2回行なう。

【 0 0 2 1 】

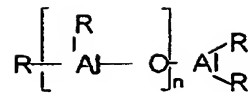
適する有機アルミニウム化合物には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウム及びそれらの混合物のようなトリアルキルアルミニウムが含まれる。

40

【 0 0 2 2 】

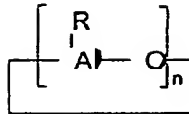
いくつかの態様において、改質されたメチルアルミノキサン(MMAO)には、4乃至10の炭素原子のアルカン中に可溶性である少なくとも1つの改質されたメチルアルミノキサンが含まれる。市販のMMAOのようなMMAOは、いくつかの構造形態を有すると考えられ、典型的には、いくつかの関連した化合物の混合物として提供される。理論に縛られないが、2つの形態のMMAOは、式、

【 化 1 】



又は

【化 2】



10

(左の式は線状MMAOを表わし、右の式は環式MMAOを表わし、nは3乃至100であり、R基は、好ましくは、メチル以外の、少なくとも3モル%のアルキル、アルケニル、又はアルキニル基を含む)により表わされ得ると考えられている。

【0023】

いくつかの態様において、上記の部分(a)(パラグラフ0016を参照)において改質メチルアルミノキサンに対する有機アルミニウムのモル比は、0.1乃至50の範囲である。 20

【0024】

バイメタル触媒前駆体は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ及びタンタルの少なくとも1つを含有する非メタロセン成分を含有する。

【0025】

いくつかの態様において、バイメタル触媒前駆体は、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの少なくとも1つのメタロセンを含むメタロセン成分を含有する。特定の化合物の例には、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド及びシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライドが含まれる。 30

【0026】

いくつかの態様において、そのポリオレフィン、少なくとも80重量%のエチレン誘導単位を含有し、残量は、C₃-C₁₀α-オレフィン単位のようなα-オレフィン誘導単位である。

【0027】

詳細な記載

本明細書に示されている事項は、例としてであり、本発明の種々の態様の例示的記載の目的のためのみにであり、最も有用であると考え、本発明の原則及び概念的な面の容易に理解された記載を提供するために与えられる。この点において、本発明の基本的な理解に必要であるよりも詳しく本発明の詳細を示すための試みはなされておらず、図面を用いて理解される記載は、いかに本発明のいくつかの形態が実際に具体化され得るか当業者に明らかにする。本明細書におけるすべてのパーセントの測定は、他に記載されていなければ、所定の試料重量の100%に基づく重量により測定される。従って、例えば、30%は、試料の100重量部のうちの30重量部を表わす。 40

【0028】

他に記載されていなければ、化合物又は成分についての言及には、それ自体、並びに化合物の混合物のような、他の化合物又は成分との組み合わせでの化合物又は成分を含む。

【0029】

50

さらに、量、濃度又は他の値又はパラメーターが上限値及び下限値のリストとして与えられている場合、範囲が個別に開示されているか否かに関係なく、それは、上限と下限のいずれかの対から形成されたすべての範囲を特に開示すると理解すべきである。

【 0 0 3 0 】

1つの面において、本発明は、ポリエチレンに例示されるポリオレフィンのようなポリマーを得るための方法に向けられている。本発明の方法において、ポリマーは、エチレン(あるいは他のモノマーとともに)のようなオレフィンモノマーを、重合条件下で、改質メチルアルミノキサン(MMAO)化合物及び有機アルミニウム化合物を含む助触媒により活性化される触媒前駆体と接触させることにより製造される。後に記載されるように、生成されるポリマーの少なくとも1つのプロセスパラメーターは、重合プロセス中に有機アルミニウム成分に対するMMAOのモル比を制御することにより制御される。予測しないことに、各助触媒成分のアルミニウム含量に基づいて、助触媒の有機アルミニウム成分に対するMMAOのモル比を制御することにより、LMWポリマー画分に対するHMWポリマー画分の相対的割合及びそのポリマーのメルトフロー性を制御することが可能であることが見出された。

10

【 0 0 3 1 】

他の面において、本発明は、本発明の方法における使用に適する、ポリオレフィンの製造用の触媒に向けられている。その触媒には、助触媒で活性化される、メタロセン成分及び非メタロセン成分を含む触媒前駆体のようなバイメタル触媒前駆体が含まれる。使用において、非メタロセン成分は、比較的高い平均分子量(HMW)を有するポリマーを生成し、メタロセン成分は、比較的低い平均分子量(LMW)を有するポリマーを生成する。従って、本発明の触媒は、HMWポリマー画分及びLMWポリマー画分に帰せられる広範で双峰形の分子量分布を有するポリマーを製造する。

20

【 0 0 3 2 】

触媒前駆体の活性化は、触媒前駆体をバイメタル触媒前駆体の両方の成分を活性化することができる助触媒と接触させることにより行なわれる。いくつかの態様において、助触媒は、有機アルミニウム成分とMMAO成分の両方を含有する。助触媒が、有機アルミニウム成分とMMAO成分の両方を含有する場合、それらの助触媒成分は、いずれかの順序で、すなわち、同時に、最初に有機アルミニウム成分、又は最初にMMAO成分という順序で、添加され得る。添加の順序及びタイミングは、重合条件下で、有機アルミニウム成分とMMAO成分の両方が触媒(又は触媒前駆体)とともに存在する限り、重要ではない。

30

【 0 0 3 3 】

製造されるポリマーがポリエチレンである場合、そのポリマーを得るための重合条件下で、触媒前駆体を、助触媒及びエチレン(及び任意に1つ以上の α -オレフィンモノマー)と接触させる。しかし、重合プロセスが完了する前に、反応容器から取り出されるポリマーの試料を試験することによる等して、そのポリマーの少なくとも1つのプロセスパラメーターを測定する。測定された1つ又は複数のプロセスパラメーターの値に基づいて、MMAO成分に対する有機アルミニウム成分の比を変化させ、それから、重合反応を続けさせる。望ましい場合、少なくとも1つのプロセスパラメーターを測定し、助触媒比を変更することを1回以上付加的に繰り返すことを行い得る。

40

【 0 0 3 4 】

記載したように、本発明の触媒組成物及び方法を用いて製造されるポリマーは、広範の又は双峰形の分子量分布(MWDs)を示す。そのポリマーの制御可能な特徴を示すいずれかのプロセスパラメーターを用い得る。いくつかの態様において、プロセスパラメーターは、そのポリマーのHMW画分分率又はLMW画分分率の指標(必ずしも直接の尺度ではないが)である。

【 0 0 3 5 】

メルトフロー比(MFR)は、分子量分布の間接的な尺度である。“MFR”という用語は、一般的に、比 $I_{2.1g}/I_{2.1g}$ ($I_{2.1g}$ は“フローインデックス”又はASTM

D-1238、条件Fにより測定されるポリマーの熔融流量であり、 $I_{2.1g}$ は“メ

50

ルトインデックス”又はASTM D-1238、条件Eにより測定されるポリマーの溶融流量である)をいう。2つのインデックスの比、MFR、は分子量分布の幅の指標であり得て、より大きなMFR値は、しばしばより広いMWDを意味する。

【0036】

MFR ($I_{21.6}/I_{2.16}$)の上記の定義は最も通常であるが、“MFR”は、より低い負荷(分母)において測定された溶融流量に対する、より高い負荷(分子)において測定された溶融流量の比を意味する。MFRは、21.6 kgの負荷において測定された特定の溶融流量($I_{21.6}$ 、フローインデックス)及び2.16 kgの負荷において測定された特定の溶融流量($I_{2.16}$ 、メルトインデックス)を用いて本明細書において記載されるが、望ましい場合に、溶融流量の他の比も用いられ得ることを認識しなくてはならない。

10

【0037】

重量平均分子量、 M_w 及び数平均分子量、 M_n は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)としても知られるゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定され得る。この技術は、異なるサイズのポリマー分子を分離するために、多孔質ビーズで充填されたカラム、溶離溶媒及び検知器を有する器具を用いる。典型的な測定において、用いられるGPC器具は、145℃で操作されるウルトラスチロゲルカラムを装備したWatersクロマトグラフである。用いられる溶離溶媒は、トリクロロベンゼンである。そのカラムは、詳細に知られた分子量の16のポリスチレン標準物質を用いて校正する。試験するポリマーの保持容量に対する、標準物質から得られるポリスチレン保持容量の相互関係によりそのポリマーの分子量が得られる。平均分子量 M は、式、

20

【数1】

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

(N_i は、分子量 M_i を有する分子の数である)により計算され得る。 $n=0$ のとき、 M は数平均分子量 M_n である。 $n=2$ のとき、 M はZ平均分子量 M_z である。望ましいMWD関数(例えば、 M_w/M_n 又は M_z/M_w)は、相当する M 値の比である。 M 及びMWDの測定は、本技術分野でよく知られており、より詳細には、例えば、Slade, P.E. 編、Polymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc., ニューヨーク(1975年)、287-368頁; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems 3版, Hemisphere Pub. Corp., ニューヨーク(1989年)、155-160頁; 米国特許第4,540,753号; VerstrateらによるMacromolecules, 21巻(1988年)、3360頁、並びに本明細書に引用されている文献に記載されている。

30

【0038】

全ゲル透過クロマトグラフィー“GPC”クロマトグラフでの面積と比較したゲル透過クロマトグラフィー(“GPC”)クロマトグラフから得られるHMW部分での面積を計算することにより、比較的高い分子量のポリマー成分の重量分率は決定され得る。この重量分率は、より高い分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分の合計に基づいており、従って、

40

$$X_{HMW} = 1 - X_{LMW}$$

(式中、 X_{HMW} 及び X_{LMW} は、それぞれ、より高い分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分の重量分率である)

である。従って、 X_{HMW} を決定すると、自動的に X_{LMW} が決定され、その逆もそうであり、測定された X_{HMW} を目標の X_{HMW} と比較することは、必ずしも、 $1 - X_{HMW}$

(すなわち X_{LMW})を $1 - \text{目標 } X_{HMW}$ と比較することではないことを理解しなくてはならない。

50

【 0 0 3 9 】

一般的に、フローインデックス($I_{21.0}$)のような溶融流量は、溶融流量の決定は、容易でかつ迅速であるので、便利なプロセスパラメーターである。GPCも、本発明において有用であるが、GPC測定がかかる比較的より多い時間、困難性及び費用のために一般的にあまり好ましくない。

【 0 0 4 0 】

本発明の方法の例として、特定の用途のために、目標フローインデックス $I_{21.0}$ が選ばれと想定する。触媒前駆体(後により詳細に記載される)が選ばれる。気相重合条件下で、触媒前駆体は、活性化され、1つ又は複数のモノマーと接触され(必ずしもその順序ではない)、重合を開始する。およそ1つの床交換の間に重合を進行させた後に、約10 10 gのポリマー試料を反応器から取り出し、そのポリマーのフローインデックスを測定する。測定されたフローインデックスが、目標値よりも高い場合、LMWポリマー成分の重量分率を低減させることが望ましい。従って、MMAO成分に対する有機アルミニウム成分の比を低減させ、反応を進行させる。

【 0 0 4 1 】

一方、フローインデックスが目標値よりも低い場合、LMWポリマー成分の重量分率を増大させることが望ましい。従って、MMAO成分に対する有機アルミニウム成分の比を増大させ、反応を進行させる。重合をさせるプロセス、フローインデックスのような生成物パラメーターの測定及びMMAO成分に対する有機アルミニウム成分の比の調整は望ましいだけ繰り返し得て、ポリマーパラメーターの「リアルタイム」の制御を与える。 20

【 0 0 4 2 】

生成物パラメーターとしてMFRが用いられる場合、MMAO成分に対する有機アルミニウム成分のモル比が増大するにつれて、最初、MFRは増大する(MWDは広くなる)が、さらにその比が増大すると、MFRは、典型的には、最大になり、次に低減し始める。理論に縛られたくないが、このことは、メタロセン触媒成分の効率が増大し、最終的に、非メタロセン触媒成分と比較して優位を占めるためであると考えられる。MFRが低減し始めた(最初、増大した後に)後でさえ、LMWポリマー成分の重量分率、及びフローインデックスのような溶融流量の両方が増大し続ける。従って、いくつかの態様では、溶融流量又は高い又は低い分子量画分分率のような少なくとも1つの付加的な生成物パラメーターとともに生成物パラメーターとしてMFRが用いられる。 30

【 0 0 4 3 】

MMAO成分に対する有機アルミニウム成分の比は、いずれかの成分又は両方の成分の量を変更することにより、変わり得ることを当業者は認識するであろう。その比を調整する他の方法は、反応容器にいずれかの助触媒成分の付加的な量を単に添加することによる。当業者は、その比は、他の方法及び組み合わせにより変えられ得ることを認識するであろう。

【 0 0 4 4 】

触媒前駆体は、Tiを含有する化合物のような非メタロセン成分と、Zrを含有する化合物のようなメタロセン成分とを組み合わせ、メチルアルミノキサン(MAO)の任意の添加をし、任意に触媒前駆体を乾燥することにより、触媒前駆体は製造され得る。適する触媒 40 前駆体には、米国特許第6,001,766号に開示された化合物が含まれるが、それらに限定されない。

【 0 0 4 5 】

非メタロセン成分にチタンが含まれるとき、チタン成分は、米国特許第6,001,766号に示されたチタン成分及び方法のようないずかの公知の方法により得られ得る。1つの態様において、Ti成分は、シリカを、順に、アルキルマグネシウム化合物、続いてアルコールそして続いてチタン化合物と反応させることにより得られ得る。

【 0 0 4 6 】

本発明による触媒前駆体を製造するための担体物質には、固体の多孔質担体物質が含まれ、米国特許第4,173,547号に開示された担体物質が含まれ得て、前記開示を本明細 50

書に引用により完全に組み込む。そのような担体物質には、金属酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、又は硫酸塩、炭酸塩、燐酸塩、珪酸塩のような他の金属塩及びそれらの組み合わせが含まれるが、それらに限定されず、非晶質又は結晶質であり得る。いくつかの適する担体物質には、シリカ、アルミナ及びそれらの組み合わせが含まれる。担体物質粒子は、例えば、噴霧乾燥されたシリカのようにおよそ球状のような、いずれの形状でもよい。

【 0 0 4 7 】

担体物質は粒子でもあり得て、その最適なサイズは、当業者により容易に確立され得る。粗すぎる担体物質は、ポリマー粉末について低い嵩密度のような好ましくない結果をもたらし得る。特定の態様において、担体物質は、 $250\mu\text{m}$ 未満、又は $200\mu\text{m}$ 未満、又は $80\mu\text{m}$ 未満の平均直径を有する粒子であることができる。担体物質粒度についての下
10
限は、製造コストのような実際的な考察によってのみ制限される。典型的な担体物質は、 $0.1\mu\text{m}$ より大きく、又は $5\mu\text{m}$ より大きく、又は $10\mu\text{m}$ より大きい平均直径を有する粒子であり得る。

【 0 0 4 8 】

多孔性は、担体物質の表面積を増大し、ひいては反応のためのより多くの場所を与えるので、担体物質は多孔質であることができる。比表面積は、British Standards BS 4359、1巻(1969年)により測定され得て、前記文献の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。いくつかの態様における担体物質の比表面積は、 $3\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、又は $50\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、又は $150\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、又は
20
約 $300\text{m}^2/\text{g}$ より大きい。担体物質の比表面積に対する特定の上限はないが、入手可能な製品は、約 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ より、一般的に小さい比表面積を有する。

【 0 0 4 9 】

担体物質の内部多孔度は、担体物質の重量に対する細孔容積の比として表わされ、BrunauerらによるJournal of the American Chemical Society、60巻、209乃至319頁(1938年)に記載されているようなBET技術により決定されることができる。前記文献の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。いくつかの態様において、担体物質の内部多孔度は、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ より大きく、又は $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ より大きく、担体物質の内部多孔度における好ましい上限はなく、実際問題として、粒子サイズにより、 $5\text{cm}^3/\text{g}$ に限定される。

【 0 0 5 0 】

適する担体物質の例には、非晶質シリカ、特に高表面積非晶質シリカ、のようなシリカが含まれる。そのような担体物質は、いくつかの供給源から市販されており、Davison Chemical Division of W. R. Grace and Companyにより供給されるDavison 952又はDavison 955級のシリカ($300\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ の細孔容積)、並びにIneos SilicasからのES70シリカが含まれる。

【 0 0 5 1 】

本発明の触媒及び触媒前駆体を得るのに用いられる有機金属化合物は、水と反応され得るので、用いられる担体物質は一般的に実質的に乾燥している。担体物質と物理的に結合されている水は、本発明の触媒前駆体を生成する前に、か焼によるように除去され得る。
40

【 0 0 5 2 】

例示的なか焼された担体物質は、 100°C より高い、又は 150°C より高い、又は 200°C より高い温度でか焼された担体物質であることができる。担体物質の焼結を避けるために、か焼は、担体物質の焼結温度よりも低い温度で行われ得る。シリカのような担体物質のか焼は、 900°C よりも低い、又は 850°C よりも低い温度で便利に行われる。

【 0 0 5 3 】

本発明における使用のための触媒前駆体を製造するときに、いずれかの有機マグネシウム化合物が用いられ得る。いくつかの適する有機マグネシウム化合物には、米国特許第6,001,766号に示されている化合物が含まれる。本発明において用いられる有機マグネシウム化合物には、好ましくは、 R^2MgR^3 、[式中、 R^2 及び R^3 は、個々に選
50

ばれた直鎖、分岐鎖又は環式であり得る脂肪族又は芳香族炭化水素(例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基又はそれらの混合物)であり、 $m = 2$ 又は 1 であり、 $m + n = 2$ である]の化合物のような少なくとも1つのジアルキルマグネシウム化合物が含まれる。いくつかの態様において、 R^2 及び R^3 は、各々、 12 以下の炭素原子、又は 8 以下の炭素原子を有する。例示的ジアルキルマグネシウム化合物には、 n -ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、 j - n -ヘキシルマグネシウム及び n -ブチル- n -オクチルマグネシウムが含まれる。

【 0 0 5 4 】

当業者には、有機マグネシウム化合物(本明細書に開示された他の化合物と同様に)は、 1 つより多い化学式の混合物であり得ることが理解されるであろう。例えば、ジブチルマグネシウム、すなわち、DBM[FMC(ノースカロライナ州、Gastonia)から入手可能]は、 n -ブチルマグネシウム、sec-ブチルマグネシウム及び n -オクチルマグネシウムの混合物が含まれると理解される。又、Akzo Nobel(イリノイ州、シカゴ)からのいくつかの有機マグネシウム化合物は、いくらかのアルキルアルミニウムを含むと考えられている。

【 0 0 5 5 】

本発明による触媒前駆体を製造する場合、一般的に、式、 R^1OH のいずれかのアルコールが用いられ得る。好ましいアルコールは、マグネシウム原子上のアルキル基を置換することができる R^1O -基を有する。触媒前駆体合成におけるアルコール工程の包含は、この工程なしに製造された触媒とは異なり、より活性であり、非メタロセン化合物のより少ない遷移金属しか必要とせず、触媒におけるメタロセン成分の性能を干渉しない。

【 0 0 5 6 】

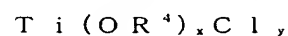
R^1 基は、少なくとも1つの炭素原子、又は少なくとも2つの炭素原子、又は少なくとも4つの炭素原子を有する。いくつかの態様において、 R^1 基は 12 以下の炭素原子、又は 8 以下の炭素原子を有し得る。適するアルコールには、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、 n -オクタノール、ドデカノール及び4-エチルデカノールが含まれるが、それらに限定されない。

【 0 0 5 7 】

遷移金属の非メタロセン成分には、チタン及びバナジウムのような4族又は5族遷移金属の少なくとも1つの化合物が含まれる。適する非メタロセン成分には、米国特許第6,001,766号に示された化合物が含まれる。

【 0 0 5 8 】

チタン非メタロセン化合物が用いられる場合、チタン化合物は、実験式、



(式中、各 R^4 は個々に選ばれた直鎖の、分岐した、又はそれらの組合わせの C_2-C_{12} アルキル、アルケニル又はアルキニル基であり、 y は 1 以上であり、 $x + y =$ チタンの原子価、すなわち、 2 、 3 又は 4 である)を有する化合物であることができる。適するチタン化合物には、米国特許第6,001,766号に示された化合物が含まれる。

【 0 0 5 9 】

そのような化合物の非限定的な例には、四塩化チタンのようなハロゲン化チタン、アルコキシド部分が2乃至10の炭素原子のアルキル基を有するチタニウムアルコキシド及びそれらの混合物が含まれる。 $TiCl_4$ は、例えば、Akzo-Nobel及びAldrichを含むいくつかの供給先から購入され得る。

【 0 0 6 0 】

実例として、適するチタン成分は、下記のように製造され得る。窒素流れ下で約 $600^\circ C$ で約4時間か焼されたDavison級955シリカのようなシリカを、イソペンタン、イソヘキサン、ヘプタン等のような脂肪族炭化水素中にスラリー化する。次にシリカスラリーを攪拌しながら約 50 乃至 $55^\circ C$ に加熱する。約 50 乃至 $55^\circ C$ において、ジブチルマグネシウム(DBM)のような有機マグネシウム、1-ブタノールのようなアルコール及び $TiCl_4$ のようなチタン化合物を逐次、スラリーと化合する。各作用物質の添加後、

その混合物を約 1 時間攪拌する。最後に、窒素流れ下で約 50℃において液相を除去し、さらさらした粉末を得る。

【 0061 】

米国特許第 5,336,652 号に開示されている(その開示を本明細書に引用により完全に組み込む)ように、有機マグネシウム化合物の量は、担体にチタンの触媒的に有効な量を組み込むために、担体、添加されるアルコール及び四価のチタン化合物と反応させるのに十分な量であることができる。有機マグネシウムの量は、(ミリモル Mg/g 担体物質)

として与えられ、一般的に、0.2 ミリモル/ g より多い、又は 0.4 ミリモル/ g より多い、又は 0.5 ミリモル/ g より多い。液相中の過剰の有機マグネシウム化合物は、触媒合成のために用いられる他の化学物質と反応し得て、担体の外側でそれらの化学物質を沈澱させるので、物理的に又は化学的に担体中に沈積されるよりも多くの有機マグネシウム化合物を添加しないことが好ましい。有機マグネシウム化合物の量は、一般的に、3.0 ミリモル/ g より少ない、2.2 ミリモル/ g より少ない、又は 1.5 ミリモル/ g より少ない。

【 0062 】

少な過ぎるアルコールが用いられる場合、アルコールに帰する触媒活性度が制限される。従って、アルコールの量は、一般的に、0.5 ミリモル/ミリモル有機マグネシウムより多く、又は 0.8 ミリモル/ミリモル有機マグネシウムより多い。しかし、多過ぎるアルコールは、他の残存する未反応の作用物質と反応し得る。従って、アルコールの量は、2.0 ミリモル/ミリモル有機マグネシウム未満又は 1.5 ミリモル/ミリモル有機マグネシウム未満である。

【 0063 】

アルコールの添加に続く反応は、典型的には、25℃より高い、又は 40℃より高く、かつ、80℃より低い、又は 70℃より低い温度で行われる。

【 0064 】

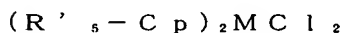
重合中に、チタンは、活性部位として作用するので、チタン化合物の量は、活性度の十分な程度を得るために必要とされる量であり得る。従って、チタン化合物の量は、一般的に、0.1 ミリモル/ g より多く、又は 0.2 ミリモル/ g より多く、又は 0.3 ミリモル/ g より多く、チタン化合物のこの量は、(ミリモル Ti/g 担体物質)として与えられる。一方、チタン化合物の過剰の量は、無駄になり、又、他の残存する未反応の作用物質と反応し得るので、多すぎるチタン化合物は不利益である。さらに、ポリマーにおける高含量の Ti は、ポリマーの特性に悪影響を及ぼし得る。従って、チタン化合物の量は、一般的に、4.5 ミリモル/ g 未満、又は 2.5 ミリモル/ g 未満、又は 1.5 ミリモル/ g 未満である。

【 0065 】

遷移金属のメタロセン成分には、ジルコニウム、チタン及びハフニウム、好ましくはジルコニウムのメタロセン化合物のような 4 族遷移金属の化合物が含まれる。適するメタロセン成分には、米国特許第 6,001,766 号に示された化合物が含まれる。

【 0066 】

メタロセン化合物は、公知のいずれかの方法により得られる。いくつかの態様において、メタロセン成分は、トリアルキルアルミニウムを式、



(式中、 M は 4 族遷移金属であり、 Cp はシクロペンタジエニル基であり、各 R' は個々に水素又は $C_1 - C_{10}$ アルキルである)

の 4 族遷移金属化合物と反応させることにより得られる。シクロペンタジエニル基は、非置換(各 R' は水素)であり得るか又は置換されている(少なくとも 1 つの R' は水素以外)。さらに、2 つの $R' - Cp$ 基は個々に選ばれ、互いに同一である必要はない。メタロセン化合物の混合物も用いられ得る。トリアルキルアルミニウム化合物には、式、 $R'' - Al$ (式中、 R'' は、メチル、エチル、イソブチル、 n -オクチル等のような $C_1 - C_{10}$ アルキルである)の化合物が含まれる。トリアルキルアルミニウム化合物の混合物も用い

られ得る。

【 0 0 6 7 】

当業者は、種々の方法で、本発明による使用のためのメタロセン成分を得ることができる。例示として、Zr成分は、周囲温度において炭化水素溶媒中で $(R' - Cp)_2ZrCl_2$ を R''_3Al と反応させることにより製造され得る。

【 0 0 6 8 】

1つの態様において、米国特許第6,001,766号に示されているように、メタロセン成分を非メタロセン成分と化合させる前に、メタロセン成分をトリアルキルアルミニウムのようなアルキルアルミニウムと接触させる。

【 0 0 6 9 】

メタロセン成分と非メタロセン成分は、いずれかの方法により化合させる。例えば、メタロセンの反応生成物溶液を、脂肪族炭化水素中の非メタロセン成分のスラリーと50乃至55℃において化合させ、次にその混合物を約1時間攪拌し得る。

【 0 0 7 0 】

バイメタル触媒前駆体の製造中に、任意にトルエンのような溶媒中に溶解したMAOを任意にメタロセン成分及び非メタロセン成分と化合させ、その混合物を50乃至55℃において約1時間攪拌する。メタロセン成分が、非置換のシクロペンタジエニル基(Rが水素)である場合、MAOの添加は特に適している。次に、液相を、窒素流れ下で約50℃におけるように除去し得て、好ましくはさらさらした粉末である、触媒前駆体を得る。

【 0 0 7 1 】

触媒前駆体の活性化は、重合反応容器への導入の前に又は重合反応容器中で行われ得る。

【 0 0 7 2 】

有機アルミニウム成分には、米国特許第6,001,766号に記載されているような有機アルミニウム化合物が含まれる。特別な助触媒には、実験式、 $Al(R^a)_b(X)_c$ 。

(式中、 R^a は、下記のような有機基であり、Xはハロゲン化物であり、aは1乃至3の整数であり、 $a + b + c = 3$ である)

を有する有機アルミニウム化合物が含まれる。 R^a 基は、個々に選ばれた、直鎖又は分岐した、飽和の又は不飽和のアルキル又はアルコキシ基である。 R^a 基は、好ましくは、30以下の炭素、又は10以下の炭素原子を有する。先の実験式を有する適する化合物の非限定的な化合物には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジイソブチルジヘキシルアルミニウム及びイソブチルジヘキシルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物；ジイソブチルアルミニウムヒドリド及びジヘキシルアルミニウムヒドリドのようなアルキルアルミニウムヒドリド；アルキルアルコキシ有機アルミニウム化合物；並びに、塩化ジエチルアルミニウム及び塩化ジイソブチルアルミニウムのようなハロゲン含有有機アルミニウム化合物が含まれる。

【 0 0 7 3 】

トリエチルアルミニウムも用いられ得るが、 H_2 は、トリエチルアルミニウムにとって強力な毒であるので、連鎖移動剤として H_2 が用いられる場合は、トリエチルアルミニウムの使用はあまり適していない。

【 0 0 7 4 】

本発明において有用なMMAO(改質されたメチルアルミノキサン)には、米国特許第6,001,766号に、一般的に「アルキルアルミノキサン」又はより特定すると「改質されたメチルアルミノキサン」と呼ばれている開示されたMMAO類が含まれる。いくつかの態様において、MMAO類は、約4乃至10の炭素原子の脂肪族化合物(アルカン類、アルケン類及びアルキン類)中に少なくとも部分的に可溶性であるか又はコロイド状に懸濁性である。改質基には、メチル基が含まれ得て、好ましくは、2乃至8の炭素原子を有するアルキル基が含まれ得る。MMAO混合物、例えば、線状及び非線状(例えば環式)M

MMAOを含有する混合物及び／又は異なるオリゴマーが主であるMMAOの混合物、も用いられ得る。

【 0 0 7 5 】

MMAOは、パラフィン系溶媒(イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン等)中、8重量%以下のAlの濃度で市販されている。それらの商業的溶液又は懸濁液は、一般的に透明であるが、曇り度は、性能に影響を与えること、及びMMAOを反応器に供給することに困難性をもたらすことが予測されない。選ばれる特定のMMAOにおいていずれかの臨界があるべきであることは予測されない。

【 0 0 7 6 】

本発明の方法において、有効量の助触媒成分が用いられ得る。一般的に、MMAO成分に対する有機アルミニウム成分のモル比は、各助触媒成分のアルミニウム含量に基づいて0.1乃至50、又は0.1乃至30の範囲である。 10

【 0 0 7 7 】

本発明の触媒は、例えば、オレフィン重合又は共重合反応用のような、流動床、スラリー又は溶液法を含むいずれの種類の重合法又は共重合法において用いられ得る。

【 0 0 7 8 】

本発明による重合において用いられるモノマーの選択は、製造されるポリオレフィンの種類に基づいて、当業者によりなされ得る。例えば、ポリエチレンは、任意に1つ以上の α -オレフィンのような、1つ以上の、エチレンより高級のオレフィンの存在下で、エチレンを重合することにより製造され得る。適する α -オレフィンには、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンのような C_3 - C_{10} α -オレフィンが含まれる。 α -オレフィンの混合物も用いられ得る。 20

【 0 0 7 9 】

本発明の触媒及び方法を用いる重合反応における連鎖移動剤として水素が用いられ得る。他の反応条件が同じである場合、より多量の水素は、ポリマーの平均分子量を低減する。モノマーに対する水素の比は、ポリマーの望ましい平均分子量に依存して変化し、各々の特定の用途のために当業者により決定され得る。望ましいポリマーがポリエチレン又はエチレンコポリマーである場合、水素の量は、一般的に、エチレンのモル当り0乃至2.0モルの水素である。

【 0 0 8 0 】

重合温度及び時間は、重合法の種類及び製造されるポリマーの種類のないいくつかの因子に基づいて当業者により決定され得る。 30

【 0 0 8 1 】

重合温度は、容認できる重合速度を得るために十分に高くなくてはならない。一般的に、重合温度は、30℃より高い、又は75℃より高い。一方、重合温度は、触媒又はポリマーの劣化をもたらすほど高くなくてはならない。特に、流動床法では、反応温度は、ポリマー粒子を焼結させるほど高くない。一般的に、重合温度は、300℃より低く、又は115℃より低く、又は105℃より低い。

【 0 0 8 2 】

一般的に知られているように、ポリオレフィンのようなポリマーは、望ましい生成物の密度により部分的に決定される温度において重合され得る。従って、例えば、0.92 g/cm³より低い密度を有するポリエチレン樹脂は、典型的に60乃至90℃の温度において重合される。0.92乃至0.94 g/cm³の密度を有するポリエチレン樹脂は、70乃至100℃の温度において重合される。0.94 g/cm³より高い密度を有するポリエチレン樹脂は、80乃至115℃の温度において重合される。それらの温度及び密度は、およそであり、例示的な目的のためにのみ示すことを理解すべきである。 40

【 0 0 8 3 】

本発明の方法において流動床反応器が用いられる場合、当業者は、適する圧力及び他の反応条件を容易に決定することができる。流動床反応器は、典型的には約1,000 p s i (7 MPa)以下の圧力で操作され、一般的には約350 p s i (2 MPa)未満の圧力で操 50

作される。流動床反応器は、典型的には約 1 5 0 p s i (1 M P a) より大きい圧力で操作される。本技術分野で知られているように、圧力における増大は、気体の単位体積熱伝達を増大するので、より高い圧力における操作は、熱伝達に有利である。

【 0 0 8 4 】

触媒前駆体が活性化されると、活性化触媒は、失活化するまでに限定された寿命を有する。当業者に知られているように、活性化された触媒の半減期は、触媒前駆体及び助触媒の種、反応容器内の不純物の存在(例えば、水又は酸素)及び他の因子のようなくつかの因子に依存する。各々の特定の場について、重合反応を行なうための適する長さの時間が当業者により決定され得る。

【 0 0 8 5 】

本発明の触媒及び方法は、高密度ポリエチレン(H D P E)及び線状低密度ポリエチレン(L L D P E)を含むポリエチレンのような種々の種類のポリオレフィンを製造するために用いられ得る。L L D P E 樹脂は、典型的には、約 $0.94 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有し、H D P E は、典型的には、約 $0.94 \text{ g} / \text{cm}^3$ より大きい密度を有する。H D P E は、高割合のエチレンと少量の、典型的には約 1.5 モル% 以下の、より高級なオレフィンを有する供給原料から製造される。供給原料において、より高級なオレフィンの量が増大すればするほど、より多くの、より高級なオレフィンがポリオレフィン中に組み込まれ、高密度の結晶質の領域の形成を妨げる。従って、より高級なオレフィンは、ポリエチレンの密度を低減するので、L L D P E を得るために、より高級なオレフィンが用いられ得る。

10

【 0 0 8 6 】

本技術分野で知られているように、より高級な α -オレフィンは、エチレンよりも反応性でない傾向を有し、従って、一般的に、供給原料におけるモル分率よりも少ないモル分率でポリマーに組み込まれる。さらに、各触媒は、触媒に特異的な速度で、より高級なオレフィンを組み込む。触媒組成物のこの特性は、「より高級な α -オレフィン組み込み特性」と呼ばれ、通常、所定の密度を有する、エチレンとより高級なオレフィンのコポリマーを製造するために、重合法、例えば、流動床反応器法において必要な、より高級な α -オレフィン(例えば、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテン)の量を決定することにより決定される。特定の触媒及びより高級なオレフィンから望ましい密度のポリオレフィンを製造するために、供給原料において、より高級なオレフィンのどの程度の含量が必要であるかを決定することは通常の実験の問題である。

20

30

【 0 0 8 7 】

先に記載したように、より高級なオレフィンは、ポリマー特性を調整するためにモノマー供給原料中に任意に含有される。従って、本発明の触媒及び方法を用いて製造されるポリエチレンには、ポリエチレンホモポリマー及びポリエチレンコポリマーが含まれ、用語「コポリマー」には、ターポリマー及びより高度のポリマーが含まれる。本発明の触媒及び方法を用いて製造されるポリエチレンホモポリマーは、典型的には H D P E 類である。ポリエチレンコポリマー及びより高度のポリマーは、供給原料から組み込まれる、より高級なオレフィンの量に基づいて、H D P E 又は L L D P E であり得る。ポリエチレンコポリマーの特定の例には、エチレン/1-ブテンコポリマー、エチレン/1-ヘキセンコポリマー、エチレン/4-メチル-1-ペンテンコポリマー、エチレン/1-ブテン/1-ヘキセンターポリマー、エチレン/プロピレン/1-ヘキセンターポリマー及びエチレン/プロピレン/1-ブテンターポリマーが含まれるが、それらに限定されない。

40

【 0 0 8 8 】

本発明の触媒は、好ましくは、約 1,000 g ポリオレフィン/g 触媒より大きい活性度を有し、従って、失活した触媒(活性化触媒から得られた)は、ポリオレフィンの更なる処理の前に除去される必要はない。従って、本発明により製造されるポリオレフィンは、一般的に、失活した触媒を含有する。

【 0 0 8 9 】

実施例

50

本発明を、特に、本発明の触媒前駆体及び触媒の合成並びに重合反応における本発明の触媒系の使用及び評価を記載する下記の実施例によりさらに例示する。それらの実施例は、非限定であり、本発明の範囲を限定するものでない。

【 0 0 9 0 】

他に示されていなければ、実施例に示されているすべてのパーセンテージ、部等は重量による。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 : チタン成分の製造

窒素流れ下で 6 0 0 °C において 4 時間か焼した D a v i s o n 級 9 5 5 シリカ (6 . 0 0 g) を S c h l e n k フラスコに入れた。次にイソヘキサン (約 1 0 0 m l) をフラスコに入れ、そのフラスコを油浴 (5 5 °C) 中に置いた。5 5 °C においてジブチルマグネシウム (D B M) (4 . 3 2 ミリモル) を攪拌したシリカスラリーに添加し、攪拌を 1 時間続けた。次に 1 - ブタノール (4 . 1 0 ミリモル) を 5 5 °C において添加し、その混合物を 1 時間攪拌した。最後に、T i C l ₄ (2 . 5 9 2 ミリモル) を 5 5 °C において反応媒体に添加し、攪拌を 1 時間続けた。その液相を窒素流れ下での蒸発により除去し、さらさらした粉末を得た。

【 0 0 9 2 】

実施例 2 : 触媒前駆体の製造

実施例 1 により製造された粉末 (2 . 0 0 g) をイソヘキサン (約 5 0 m l) 中に再スラリー化し、そのスラリーを 5 0 °C に加熱した。ヘプタン (約 1 m l) 中のトリイソブチルアルミニウム (0 . 8 0 ミリモル) を C p ₂ Z r C l ₂ (0 . 0 5 6 ミリモル、0 . 0 1 6 4 g) と反応させることにより、Z r 錯体を製造した。Z r 錯体のヘプタン中溶液をスラリーに添加した。

【 0 0 9 3 】

その混合物を約 5 0 °C において約 1 時間攪拌した後に、液相を窒素流れ下での蒸発により除去し、さらさらした粉末を得た。T i 及び Z r の重量 % は、それぞれ、1 . 6 3 及び 0 . 2 3 であることがわかった。

【 0 0 9 4 】

実施例 3 : 触媒前駆体の製造

実施例 1 により製造された粉末 (2 . 0 0 g) をイソヘキサン (約 5 0 m l) 中に再スラリー化し、そのスラリーを 5 0 °C に加熱した。ヘプタン (約 0 . 5 m l) 中のトリエチルアルミニウム (0 . 8 0 ミリモル) をトルエン中の C p ₂ Z r C l ₂ (0 . 1 0 8 ミリモル、0 . 0 3 1 6 g) と反応させることにより、Z r 錯体を製造した。Z r 錯体の溶液をスラリーに添加した。

【 0 0 9 5 】

その混合物を約 5 0 °C において約 1 時間攪拌した後に、トルエン中 M A O (3 . 0 0 ミリモル) をそのスラリーに添加した。その混合物を約 5 0 °C においてさらに約 1 時間攪拌した後に、液相を窒素流れ下での蒸発により除去し、さらさらした粉末を得た。T i 及び Z r の重量 % は、それぞれ、1 . 5 3 及び 0 . 4 2 であることがわかった。

【 0 0 9 6 】

実施例 4 乃至 8 : 重合反応

エチレン / 1 - ヘキセンコポリマーを、バイメタル触媒前駆体、及び T M A (トリメチルアルミニウム) と M M A O の助触媒混合物を用いてスラリー重合反応において製造した。実施例を以下に記載する。

【 0 0 9 7 】

磁石駆動の羽根車攪拌機を装備した 1 . 6 リットル容のステンレス鋼オートクレーブに、5 0 °C において、遅速な窒素ページ下でヘプタン (7 5 0 m l) 及び 1 - ヘキセン (3 0 m l) を満たし、次に T M A 及び M M A O を添加した。反応器通風孔を閉鎖し、攪拌速度を 1 , 0 0 0 r p m に増し、温度を 9 5 °C に高くした。水素を用いて内部圧を 1 2 p s i (8 3 k P a) 上げ、次に、2 0 4 乃至 2 1 1 p s i g (1 . 4 1 乃至 1 . 4 5 M P a) における

全圧を維持するためにエチレンを導入した、次に、温度を 85℃ に下げ、20.0 乃至 30.0 mg のバイメタル触媒前駆体を、エチレン過剰圧力で反応器に導入し、温度を 95℃ に上げそして維持した。重合反応を 1 時間行い、次にエチレン供給を停止した。反応器を周囲温度まで冷却し、ポリエチレンを回収した。

【 0 0 9 8 】

実施例 2 及び 3 の触媒前駆体を用いるスラリー重合結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

【 表 1 】

表 1

実施例	触媒 前駆体	触媒混合物 TMA(ミリモル Al): MMAO (ミリモル Al)	生産性 (g/g・時間)	I _{21.6} (g/10 分)	X _{HMW}
4	実施例 2	TMA (0):MMAO (2.4)	5110	3.7	0.93
5	実施例 2	TMA (1.2):MMAO (2.4)	6030	8.2	0.69
6	実施例 2	TMA (2.4):MMAO (2.4)	6890	18.7	0.59
7	実施例 3	TMA (0):MMAO (2.0)	3530	3.9	0.88
8	実施例 3	TMA (2.0):MMAO (2.0)	7010	26.6	0.59

10

【 0 1 0 0 】

X_{HMW}は、GPC データのデコンボリューションに基づいて推断された HMW ポリマー成分の重量分率である。実施例 4 乃至 8 のポリマーについての GPC クロマトグラフをそれぞれ、図 1 乃至 5 に示す。

20

【 0 1 0 1 】

スラリーデータは、助触媒混合物中の所定の MMAO 積載(2.4 又は 2.0 ミリモル)において 0 から 1.2 に、2.0 に、2.4 ミリモルに TMA の量が増加すると、より高いフローインデックス、及びより高い Zr 効率を示す、より低い X_{HMW}を有する樹脂をもたらす。表 1 の触媒系についての計算された Zr 及び Ti 効率を表 2 に示す。その効率は、金属(Zr 又は Ti)の g 当りポリエチレン kg の単位で示される。

【 0 1 0 2 】

【 表 2 】

表 2

実施例	触媒 前駆体	触媒混合物 TMA(ミリモル Al): MMAO (ミリモル Al)	Zr 効率 (kg PE/g Zr)	Ti 効率 (kg PE/g Ti)
4	実施例 2	TMA (0):MMAO (2.4)	155.5	291.6
5	実施例 2	TMA (1.2):MMAO (2.4)	812.7	255.3
6	実施例 2	TMA (2.4):MMAO (2.4)	1228.2	249.4
7	実施例 3	TMA (0):MMAO (2.0)	100.9	203.1
8	実施例 3	TMA (2.0):MMAO (2.0)	684.6	270.4

40

【 0 1 0 3 】

Zr 効率は、助触媒混合物中の TMA 積載に非常に依存しており、Ti 効率は、TMA が存在してもしなくても、200 乃至 300 kg PE/g の範囲のままである。助触媒として MMAO のみを用いることは、200 kg PE 未満/g Zr の Zr 効率をもたらすが、TMA と MMAO の助触媒混合物では、Zr 効率は、500% より多く増大する。

【 0 1 0 4 】

実施例 9 : 流動床における重合

50

実施例 3 の触媒前駆体を用いて流動床反応器において樹脂試料を製造した。そのプロセス条件及び樹脂特徴を表 3 に示す。

【 0 1 0 5 】

【表 3】

表 3

プロセス条件		
エチレン分圧、psi (kPa)	154 (1060)	
イソペンタン分圧、psi (kPa)	29.6 (204)	
1-ヘキセン/エチレンモル比 (気相)	0.0076	10
H ₂ /エチレンモル比 (気相)	0.0221	
床温度、℃	85.0	
MMAO、ppm	90	
TMA、ppm	152	
総生産性、kg PE/kg 触媒	7688	
Zr 効率、kg PE/g Zr	787	
Ti 効率、kg PE/g Ti	286	
樹脂特徴		
フローインデックス (I _{21.6}) g/10 分	13.9	20
MFR (I _{21.6} /I _{2.16})	110	
密度、g/cm ³	0.952	

【 0 1 0 6 】

本発明を、特定の好ましい態様の面がより完全に理解され、評価され得るように特定の好ましい態様に関して記載したが、本発明をそれらの特定の態様に限定することは意図していない。一方、特許請求の範囲により定義された本発明の範囲内に含まれ得るすべての代替物、改変物及び同等物をカバーすることが意図される。

【 0 1 0 7 】

すべての特許、試験操作及び、優先権証明書を含む本明細書に引用された他の文献を、その開示が本発明と矛盾しない程度に、そのような組み込みが許される国について、引用により完全に組み入れられる

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 8 】

【図 1】図 1 は、実施例 4 において製造されたポリマーのゲル透過クロマトグラフィー(“GPC”)のクロマトグラフであり、実施例 2 により製造された触媒前駆体から製造されたポリエチレンの MWD における、有機アルミニウム：MMAO のモル比の効果を示している。

【図 2】図 2 は、実施例 5 において製造されたポリマーのゲル透過クロマトグラフィー(“GPC”)のクロマトグラフであり、実施例 2 により製造された触媒前駆体から製造されたポリエチレンの MWD における、有機アルミニウム：MMAO のモル比の効果を示している。

【図 3】図 3 は、実施例 6 において製造されたポリマーのゲル透過クロマトグラフィー(“GPC”)のクロマトグラフであり、実施例 2 により製造された触媒前駆体から製造されたポリエチレンの MWD における、有機アルミニウム：MMAO のモル比の効果を示している。

【図 4】図 4 は、実施例 7 において製造されたポリマーの GPC クロマトグラフであり、実施例 3 により製造された触媒前駆体から製造されたポリエチレンの MWD における、有機アルミニウム：MMAO のモル比の効果を示している。

【図 5】図 5 は、実施例 8 において製造されたポリマーの GPC クロマトグラフであり、実施例 3 により製造された触媒前駆体から製造されたポリエチレンの MWD における、有機アルミニウム：MMAO のモル比の効果を示している。

【図 1】

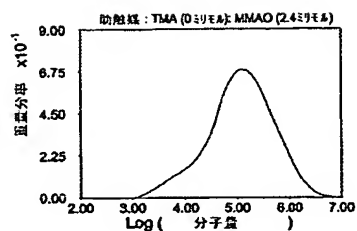


Fig. 1

【図 3】

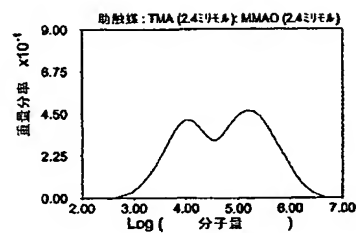


Fig. 3

【図 2】

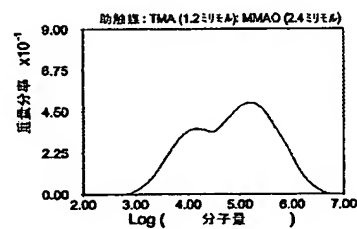


Fig. 2

【図 4】

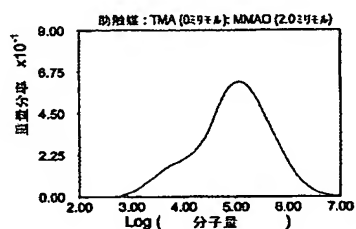


Fig. 4

【 図 5 】

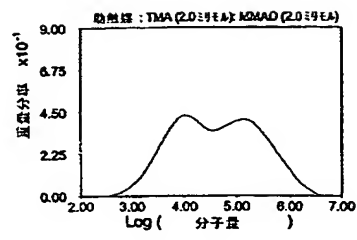


Fig. 5

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCI

(10) International Publication Number
WO 03/022890 A1

(5) International Patent Classification: C03F 4/002,
4/022, 4/642, 4/68, C03G 8/00

(2D) International Application Number: PCT/AUS02/71513

(22) International Filing Date: 2 July 2002 (07/07/2002)

(25) Filing Language: English

(16) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60318.805 11 September 2001 (11.09.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except (15)): EXXON-MOBIL, CHEMICAL PATENTS INC. [US/US]: 5200
Barnway Drive, Baytown, TX 77520-2101 (US).

(72) Inventors; and

Investor/Applicants for US only: MINK, Robert, (I.US/IS): 1416 Crescent Drive, Tarrytown, NY 10591 (US) NOWLIN, Thomas, E. (U.S/US): 7 Pacific Pk. West Windsor, NJ 08550 (US) SCHUTZKY, Kenneth, C. (U.S/US): Old North View Drive, Bridgewater, NJ 08807 (US) DACKSON, Keith (U.S/US): 416 Filmore Avenue, East Aurora, NY 14052 (US) SCHREINBERGER, Sandra, D. (U.S/US): 5 Hope Court, Hubbardburgh, NJ 08544 (US) SHIRODKAR, Pradeep, P. (U.S/US): 3118 Willow Wood Trl., Killebrew, TX 77345 (US)

(74) Agents: PRODNUM, Stephen. D.; HainuMobil Chemical Company, P O Box 2149, Baytown, TX 77522-2149 et al. (US)

(83) Designated States (national): AU, AG, A3, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CR, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PE, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UK, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(34) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW).

(2) THE METHOD FOR PREPARING POLYOLEFINS

(57) Abstract: A method is disclosed for preparing broad or bimodal molecular weight distribution polyolefins having a targeted property, such as, flow index, melt flow rate, or weight fractions of higher or lower molecular weight components. The method uses a bimetallic catalyst containing a metallocene component and a non-metallocene component, and the activities of the metallocene and non-metallocene portions are controlled by adjusting the ratio of organometallic and modified methylalumoxane cocatalyst. The method allows for monitoring and adjustment of polyolefin properties on a real-time basis, as the polyolefin is forming.

Hattusian tablets (AM, AZ, BV, KGI, KZ, MD, NI, TJ, TM, U)
 Hurrian tablets (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DI, DK, EE,
 ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
 TR), Omani tablets (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, CA, CN, OQ,
 QW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

as to applications for a passport to apply for and he granted a passport (4170) for the following destinations: AE, AG, AI, AM, AT, AZ, BA, BR, DK, DE, DR, DZ, EG, FI, GB, GR, CH, CL, CU, CY, DE, DK, DV, DZ, EG, ES, FI, GB, GD, GG, GH, GM, HR, HU, IL, IN, IR, IS, JP, KR, KP, SR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MK, MW, NI, MX, MC, MN, NZ, OM, PL, PT, PY, RU, SG, SE, SI, SK, SJ, SF, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UZ, VN, W, Y, Z, ZA, ZW, ARIPO pattern (GII, G, K, FI, IS, MP, MZ, SJ, SI, ST, TZ, UZ, ZM, ZW), European pattern (454, 42, BY, KG, LU, NL, PL, TR, TJ, TN), European pattern (1, 1), RE, BG, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IL, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR, G1PI pattern (1, 1), RE, CY, CH, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN,

[illegible]

Published:
with international search reports

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/022890 A1

WO 03/022890

PCT/US02/21513

I

METHOD FOR PREPARING POLYOLEFINS

Field of the Invention

5 [0001] This invention relates to methods of polyolefin production. More specifically, the invention relates to methods of producing polyolefins having broad or bimodal molecular weight distributions, and methods of controlling the relative amounts of higher and lower molecular weight polymer components of such polyolefins.

10 Background

[0002] Polyethylene homopolymers and higher polymers (copolymers, terpolymers, etc.) with a broad molecular weight distribution ("MWD") can be used in applications where polymers are needed that are both strong and have low melt viscosity. The high molecular weight fraction in the broad MWD polymer contributes to strength, and the low molecular weight fraction contributes to low melt viscosity.

15 [0003] One measure of the molecular weight distribution of a polymer is melt flow ratio ("MFR"), which is the ratio of flow index ($I_{21.4}$) to melt index ($I_{2.16}$) for a given polymer. The MFR value is believed to be an indication of the molecular weight distribution of the polymer: the higher the MFR value, the broader the molecular weight distribution. Polymers having relatively low MFR values, e.g., less than about 50, have relatively narrow molecular weight distributions. Relatively higher MFR values, e.g., above about 50, are generally indicative of relatively broad molecular weight distributions.

20 [0004] MWD and MFR can be used to characterize polymers, e.g., polyolefins, such as linear low density polyethylene ("LLDPE") and high density polyethylene ("HDPE") which are often used in films, blow molding, and other applications to make, e.g., bottles or wrapping material. In general, it is desired to have LLDPE and HDPE with broad MWD for good processability, e.g., during film forming processes. In addition, HDPEs (e.g., densities between about 0.940-0.965 g/cm³) with broad MWD have good processability in blow molding applications.

30

WO 03/022890

PCT/US02/21513

2

[0005] In blow molding and film applications, such polyethylenes can be used, for example, to manufacture bottles, plastic bags and pipes.

[0006] Several methods are known for the production of broad MWD polyethylene. Some methods use catalysts, typically chromium-based, that inherently produce polyolefins having a broad MWD. As these catalysts produce polyolefins with broad MWD, polyethylene production can take place in a single reactor.

[0007] Another method for production of broad MWD polyethylene uses tandem reactors: two or more reactors connected in sequence. Tandem reactors are generally operated using catalysts that produce polyolefins with narrow MWD, such as catalysts based on titanium or vanadium. The reactors in a tandem system are typically operated under different reaction conditions, e.g., with different amounts of chain transfer agent, resulting in a polyolefin with a broad MWD that may be multi-modal, e.g., bimodal. Using multiple reactors, however, increases the production cost of the polymer. Further, the various weight fractions produced might not be adequately intermixed in the final product, which can lead to a product with inferior melt and/or processing characteristics, such as gels in the product.

[0008] Another method for the production of broad MWD polyethylene uses bimetallic catalysts. Such methods are exemplified by U.S. Patent No. 6,001,766, the disclosure of which is incorporated by reference herein in its entirety. Catalysts of the '766 patent comprise two transition metal compounds: a cyclopentadienyl complex of a transition metal, and a non-metallocene derivative of a transition metal. In the '766 patent, catalyst precursors are activated with a cocatalyst comprising a combination of an organoaluminum compound such as trialkylaluminum, and modified methylaluminoxane (MMAO). Although the patent discloses that different components of a bimetallic catalyst have different hydrogen responses, hence leading to broad MWD, the patent does not disclose or suggest a method for controlling MWD during polymer production.

[0009] Whatever method is used to produce broad MWD polyethylene, it is desired that the polymer produced meet target specifications. Thus, among other specifications, it can be important that the polyethylene have an MWD within a target range. MWD, however, can be difficult to predict and/or control for a vari-

WO 03/022890

PCT/US02/21513

3

ery of reasons.

[0010] Several methods are known for controlling the weight fractions of the higher and lower molecular weight polymer components, which in turn affects the MWD of polyethylene, during polyethylene production. When a bimetallic catalyst is used to prepare broad MWD polyethylene in a single reactor, for example, a metal-loading method may be used. In metal-loading methods, weight fractions are regulated through careful control over the ratio of metal components in the catalyst. A difficulty with metal-loading methods is that no two batches of catalyst are ever identical, and polymerization processes include a host of operational parameters other than catalyst metal ratios. Also, impurities in the feeds entering the reactor during the polymerization reaction may affect the efficiencies of the two metals differently. Thus, even if perfect control over the ratio of metals were possible, this would not assure adequate control over the weight fractions of the polymer.

[0011] U.S. Patent No. 5,525,678, the disclosure of which is incorporated by reference in its entirety, discloses another method for controlling weight fractions of a broad MWD polyethylene, comprising feeding water and/or carbon dioxide to a polymerization reactor at levels necessary to modify the weight fractions of the high molecular weight (HMW) and low molecular weight (LMW) polymer components. The method is preferably for use with a bimetallic catalyst in a single polymerization reactor. Other background references include WO 99/33563, U.S. Patent No. 5,739,226, and M. L. Britto et al., "Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene with $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ in Hexane", POLYMER 42 6355-6361 (2001).

[0012] There remains a need for methods to control the MFR, weight fractions of the HMW and LMW components, and other product parameters in a polyolefin. Such methods would preferably permit easy control, thereby facilitating production of polyolefins meeting target specifications.

SUMMARY

[0013] It has been surprisingly found that through the combined use of a cocatalyst including a mixture of an organoaluminum component and another cocatalyst

WO 03/021890

PCT/US02/1513

4

component, with a bimetallic catalyst precursor including a metallocene component and a non-metallocene component, the relative catalyst efficiency of the metallocene and non-metallocene components can be regulated. This is a surprising result because organoaluminum cocatalysts, for example, trialkylaluminum cocatalysts such as trimethylaluminum, are not known for activating metallocene catalyst precursors (e.g., zirconium metallocene catalyst precursors) to any significant extent.

[0014] The present invention is directed toward a process for producing polyolefins having a target weight fraction of HMW and LMW polymer components. The present invention is also directed toward a process for modifying polymerization conditions to adjust weight fractions of the HMW and LMW polymer components of the polyolefin being produced.

[0015] In one aspect, the present invention provides a process for producing polyolefins, the process including: (a) combining catalyst precursor and cocatalyst, the catalyst precursor including a bimetallic catalyst precursor including a non-metallocene compound of a transition metal and a metallocene compound, and the cocatalyst including organoaluminum and modified methylaluminoxane components, to obtain an activated catalyst; (b) preparing a polyolefin by contacting the activated catalyst with an olefin under polymerization conditions; (c) determining at least one product parameter of the polyolefin produced; and (d) varying the ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane components based on the value of the at least one product parameter determined in (c).

[0016] In another aspect, the present invention provides polyolefins produced by the process described above.

[0017] While any useful product parameter can be used, in some embodiments, product parameters include at least one of a melt flow rate of the polyolefin (such as flow index $I_{21.6}$, described in more detail below); a weight fraction, e.g., high molecular weight polymer fraction, of the polyolefin; and a melt flow ratio (MFR, such as $I_{21.6}/I_{2.16}$) of the polyolefin. The melt flow rate of the polyolefin and the weight fraction of the HMW polymer component are related, in that a higher flow index indicates a smaller weight fraction of the HMW polymer component.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

5

[0018] When the product parameter includes a melt flow rate, such as a flow index, varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on the product parameter, in some embodiments, includes comparing the melt flow rate of the polyolefin to a target melt flow rate.

5 When the product parameter includes a weight fraction of the higher molecular weight polymer fraction or the lower molecular weight polymer fraction, varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on the product parameter, in some embodiments, includes comparing the weight fraction to a target weight fraction. When the product parameter includes a melt flow ratio (MFR), varying the ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane components based on the product parameter, in some em-
10 bodiments, includes comparing the melt flow ratio of the polyolefin to a target melt flow ratio.

[0019] When the product parameter includes a melt flow rate, such as flow index
15 $I_{21.4}$, varying the ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane components based on the product parameter, in some embodiments, includes at least one of: (i) increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate of the polyolefin is less than a target maximum melt flow rate; and (ii) decreasing the ratio of organoaluminum
20 component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate of the polyolefin is greater than a target minimum melt flow rate. Increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component decreases the fraction of the HMW component, and decreasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component increases
25 the fraction of the HMW component.

[0020] The steps of preparing, determining, and varying are each done at least one time, or alternatively at least two times.

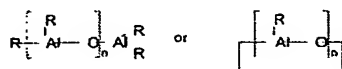
[0021] Suitable organoaluminum compounds include trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, tri-
30 isobutylaluminum, trihexylaluminum and trioctylaluminum, as well as mixtures thereof.

WO 03/022590

PCT/US02/21513

6

[0022] The modified methylaluminoxane (MMAO) in some embodiments includes at least one modified methylaluminoxane that is soluble in an alkane of 4 to 10 carbon atoms. MMAO, such as commercially available MMAO, is believed to have several structural forms, and is typically provided as a mixture of several related compounds. Without wishing to be bound by theory, it is believed that two forms of MMAO can be represented by the formulae:



where the formula on the left represents a linear MMAO, and the formula on the right represents a cyclic MMAO; n is 3 to 100; and the R groups preferably include at least 3 mol % of alkyl, alkenyl, or alkynyl groups other than methyl.

[0023] In some embodiments, the molar ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane in part (a) above (see paragraph 0016) is in the range of 0.1 to 50.

[0024] The bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component including at least one of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium and tantalum.

[0025] In some embodiments, the bimetallic catalyst precursor includes a metallocene component including at least one metallocene compound of titanium, zirconium, or hafnium. Examples of specific compounds include bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, bis(indenyl)zirconium dichloride, bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride, and cyclopentadienylzirconium trichloride.

[0026] In some embodiments, the olefin includes at least 80 wt% ethylene-derived units, with the balance being alpha-olefin-derived units, such as C₃-C₁₀ alpha-olefin units.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

7

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0027] Figures 1, 2 and 3 are gel permeation chromatography ("GPC") chromatographs of polymers prepared in Examples 4, 5, and 6, respectively, and illustrate the effect of the molar ratio of organoaluminum:MMAO on polyethylene MWD prepared from a catalyst precursor made according to Example 2.

[0028] Figures 4 and 5 are GPC chromatographs of polymers prepared in Examples 7 and 8, respectively, and illustrate the effect of the molar ratio of organoaluminum:MMAO on polyethylene MWD prepared from a catalyst precursor made according to Example 3.

DETAILED DESCRIPTION

[0029] The particulars shown herein are by way of example and for purposes of illustrative discussion of the various embodiments of the present invention only and are presented in the cause of providing what is believed to be the most useful and readily understood description of the principles and conceptual aspects of the invention. In this regard, no attempt is made to show details of the invention in more detail than is necessary for a fundamental understanding of the invention, the description taken with the drawings making apparent to those skilled in the art how the several forms of the invention may be embodied in practice. All percent measurements in this application, unless otherwise stated, are measured by weight based upon 100% of a given sample weight. Thus, for example, 30% represents 30 weight parts out of every 100 weight parts of the sample.

[0030] Unless otherwise stated, a reference to a compound or component includes the compound or component by itself, as well as in combination with other compounds or components, such as mixtures of compounds.

[0031] Further, when an amount, concentration, or other value or parameter, is given as a list of upper values and lower values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of an upper value and a lower value, regardless whether ranges are separately disclosed.

[0032] In one aspect, the present invention is directed toward methods for ob-

WO 03/022890

PCT/US02/21513

8

aining polymers, such as polyolefins, exemplified by polyethylenes. In methods of the present invention polymer is produced by contacting olefin monomer, such as ethylene (possibly with other monomers), with catalyst precursor activated by cocatalyst including modified methylaluminoxane (MMAO) compounds and organoaluminum compounds under polymerization conditions. As discussed below, at least one process parameter of the polymer being formed is controlled by regulating the molar ratio of MMAO to organoaluminum components during the polymerization process. It has been surprisingly found that by regulating the molar ratio, based on the aluminum content of each cocatalyst component, of MMAO to organoaluminum components of the cocatalyst, it is possible to regulate the relative proportion of HMW to LMW polymer fractions, and the melt flow properties of the polymer.

[0033] In another aspect, the present invention is directed toward catalysts for the production of polyolefins, suitable for use in methods of the present invention. The catalysts include bimetallic catalyst precursors, such as catalyst precursors including metallocene and non-metallocene components, activated with a cocatalyst. In use, the non-metallocene component yields polymer having a relatively higher average molecular weight (HMW), and the metallocene component yields a polymer having a relatively lower average molecular weight (LMW). Catalysts of the present invention, therefore, produce polymer with a broad or bimodal molecular weight distribution attributable to HMW and LMW polymer fractions.

[0034] Activation of catalyst precursor is accomplished by contacting the catalyst precursor with a cocatalyst capable of activating both components of the bimetallic catalyst precursor. In some embodiments, the cocatalyst includes both organoaluminum and MMAO components. When the cocatalyst includes both organoaluminum and MMAO components, the cocatalyst components can be added in any order, i.e., simultaneously, first the organoaluminum component, or first the MMAO component. The order and timing of addition does not matter as long as both the organoaluminum and MMAO components are present with the catalyst (or precursor thereof) under polymerization conditions.

[0035] When the polymer to be produced is a polyethylene, catalyst precursor is

WO 03/012890

PCT/US02/21513

9

contacted with cocatalyst and ethylene (and optionally one or more α -olefin comonomers) under polymerization conditions to obtain the polymer. Before the polymerization process is complete, however, at least one process parameter of the polymer is measured, such as by testing a sample of the polymer withdrawn from the reaction vessel. Based on the value of the measured process parameter or parameters, the ratio of organoaluminum component to MMAO component is varied, and the polymerization reaction is then permitted to continue. One or more additional iterations of measuring at least one process parameter and varying cocatalyst ratio can be performed if desired.

[0036] As noted, polymers prepared using catalyst compositions and methods of the present invention display broad or bimodal molecular weight distributions (MWDs). Any process parameter that indicates a controllable characteristic of the polymer may be used. In some embodiments, the process parameter is an indicator of (though is not necessarily a direct measure of) HMW or LMW fraction of the polymer, or of polymer MWD.

[0037] Melt flow ratio (MFR) is an indirect measure of molecular weight distribution. The term "MFR" generally refers to the ratio $I_{21.6}/I_{2.16}$ where $I_{21.6}$ is the "flow index" or melt flow rate of the polymer measured according to ASTM D-1238, condition F, and $I_{2.16}$ is the "melt index" or melt flow rate of the polymer measured according to ASTM D-1238, condition E. The ratio of the two indices, the MFR, can be an indication of the width of the molecular weight distribution, with a larger MFR values often indicating broader MWD.

[0038] While the above definition of MFR ($I_{21.6}/I_{2.16}$) is most common, "MFR" can be used generally to indicate a ratio of melt flow rates measured at a higher load (numerator) to a lower load (denominator). MFR is discussed herein using the particular melt flow rates measured at loads of 21.6 kg ($I_{21.6}$, the flow index) and 2.16 kg ($I_{2.16}$, the melt index); however, it should be appreciated, that other ratios of melt flow rates can be used as desired.

[0039] Weight average molecular weight, Mw, and number average molecular weight, Mn, can be measured using gel permeation chromatography (GPC), also known as size exclusion chromatography (SEC). This technique utilizes an instru-

WO 03/022590

PCT/US02/21513

10

ment containing columns packed with porous beads, an elution solvent, and detector in order to separate polymer molecules of different sizes. In a typical measurement, the GPC instrument used is a Waters chromatograph equipped with ultrastyro gel columns operated at 145 °C. The elution solvent used is trichlorobenzene. The columns are calibrated using sixteen polystyrene standards of precisely known molecular weights. A correlation of polystyrene retention volume obtained from the standards, to the retention volume of the polymer tested yields the polymer molecular weight. Average molecular weights M can be computed from the expression:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

where N_i is the number of molecules having a molecular weight M_i . When $n = 0$, M is the number average molecular weight M_n . When $n = 1$, M is the weight average molecular weight M_w . When $n = 2$, M is the Z-average molecular weight M_z . The desired MWD function (e.g., M_w/M_n or M_z/M_w) is the ratio of the corresponding M values. Measurement of M and MWD is well known in the art and is discussed in more detail in, for example, Slade, P. E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., *Principles of Polymer Systems 3rd ed.*, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; U.S. Patent No. 4,540,753; Versurate et al., *Macromolecules*, vol. 21, (1988) 3360; and references cited therein.

[0040] The weight fraction of the relatively higher molecular weight polymer component can be determined by calculating the area under the HMW portion obtained from the gel permeation chromatography ("GPC") chromatograph relative to the area under the entire GPC chromatograph. (See also, U.S. Patent No. 5,539,076, and references cited therein.) This weight fraction is based on the sum of the higher and lower molecular weight polymer components, so that:

$$X_{\text{HMW}} = 1 - X_{\text{LMW}}$$

where X_{HMW} and X_{LMW} are the weight fractions of higher and lower molecular weight polymer components, respectively. It should be understood, therefore, that

WO 03/022890

PC7/US02/21513

11

determining $X_{H\Delta W}$ automatically determines X_{LMW} , and vice versa, and comparing a measured $X_{H\Delta W}$ to a target $X_{H\Delta W}$ is also necessarily comparing 1 minus $X_{H\Delta W}$ (i.e., X_{LMW}) to 1 minus a target $X_{H\Delta W}$.

[0041] Generally, melt flow rates such as the flow index ($I_{21.6}$) are convenient process parameters, because determination of a melt flow rate is both easy and fast. GPC, while also useful in the present invention, is generally less preferred because of the relatively more time, difficulty, and expense that a GPC measurement takes.

[0042] As an illustrative example of the method of the present invention, suppose that for a particular application, a target flow index $I_{21.6}$ is selected. A catalyst precursor (discussed in more detail below) is selected. Under gas phase polymerization conditions, the catalyst precursor is activated and contacted with the monomer or monomers (not necessarily in that order) to begin polymerization. After polymerization is permitted to proceed for about one bed turnover, a polymer sample of about 100 g is withdrawn from the reactor, and the flow index of the polymer is measured. If the measured flow index is higher than the target value, then it is desired to reduce the weight fraction of the LMW polymer component. Accordingly, the ratio of organoaluminum component to MMAO component is decreased, and the reaction allowed to proceed.

[0043] On the other hand, if the flow index is lower than the target value, then it is desired to increase the weight fraction of the LMW polymer component. Accordingly, the ratio of organoaluminum component to MMAO component is increased, and the reaction allowed to proceed. The process of allowing polymerization, measuring a product parameter such as flow index, and adjusting the organoaluminum component to MMAO component ratio can be repeated as desired, providing "real-time" control of the polymer parameters.

[0044] When MFR is used as a product parameter, the MFR will initially increase (MWD will broaden) with an increase in organoaluminum component to MMAO component molar ratio, but as the ratio is further increased, MFR will typically go through a maximum then begin to decrease. While not wishing to be bound by theory, this is believed to be because the efficiency of the metallocene catalyst

WO 03/022990

PCT/US02/21513

12

component increases, and eventually dominates as compared to the non-metallocene catalyst component. Even after the MFR begins to decrease (after initially increasing), both the weight fraction of the LMW polymer component, and melt flow rates such as the flow index, will continue to increase. Thus, in some embodiments, MFR is used as a product parameter in conjunction with at least one additional product parameter, such as a melt flow rate or high or low molecular weight fraction.

[0045] Those skilled in the art will recognize that the ratio of organoaluminum component to MMAO component can be varied by changing the amount of either component or of both components. Another method of adjusting the ratio is simply by adding additional amounts of either cocatalyst component to the reaction vessel. One skilled in the art will recognize that the ratio can be changed by other methods, as well as combinations.

[0046] The catalyst precursor can be prepared by combining a non-metallocene component, such as one including Ti, and a metallocene component, such as one including Zr, with optional addition of methylaluminoxane (MAO), optionally followed by drying the catalyst precursor. Suitable catalyst precursors include, but are not limited to, those disclosed in U.S. Patent No. 6,001,766.

[0047] When the non-metallocene component includes titanium, the titanium component may be obtained by any known method, such as the titanium components and methods shown in U.S. Patent No. 6,001,766. In one embodiment, the Ti component can be obtained by reacting silica sequentially with an alkyl magnesium compound, then an alcohol, and then a titanium compound.

[0048] Carrier materials for preparing catalyst precursors according to the present invention include solid, porous carrier materials, and may include carrier materials disclosed in U.S. Patent No. 4,173,547, the disclosure of which is incorporated by reference herein in its entirety. Such carrier materials include, but are not limited to, metal oxides, hydroxides, halides or other metal salts, such as sulfates, carbonates, phosphates, silicates, and combinations thereof, and may be amorphous or crystalline. Some suitable carrier materials include silica, alumina and combinations thereof. Carrier material particles may have any shape, such as approxi-

WO 01/022890

PCT/US02/21513

13

mately spherical, as, for example, spray dried silica.

[0049] Carrier materials can be particles, the optimum size of which can easily be established by one skilled in the art. A carrier material that is too coarse may lead to unfavorable results, such as low bulk density for the polymer powder. In particular embodiments, carrier materials can be particles with average diameter less than 250 μm , or less than 200 μm , or less than 80 μm . The lower limit for carrier material particle size is limited only by practical considerations, such as cost of manufacture. Typical carrier materials can be particles with average diameter greater than 0.1 μm , or greater than 5 μm , or greater than 10 μm .

[0050] Carrier material can be porous, as porosity increases the surface area of the carrier material, which, in turn, provides more locations for reaction. The specific surface areas can be measured in accordance with British Standards BS 4359, volume 1 (1969), the disclosure of which is incorporated by reference herein in its entirety. The specific surface area of carrier materials in some embodiments is greater than 3 m^2/g , or greater than 50 m^2/g , or greater than 150 m^2/g , or greater than about 300 m^2/g . There is no particular upper limit to carrier material specific surface area, but available products have specific surface area generally less than about 1500 m^2/g .

[0051] The internal porosity of carrier material can be represented as the ratio of the pore volume to the weight of the material, and can be determined by the BET technique, such as described in Brunauer et al., *Journal of the American Chemical Society*, 60, 209-319 (1938), the disclosure of which is incorporated by reference herein in its entirety. The internal porosity of carrier material in some embodiments is greater than 0.2 cm^3/g , or greater than 0.6 cm^3/g , with no preferred upper limit on carrier material internal porosity, which, as a practical matter, is limited by particle size to about 5 cm^3/g .

[0052] Examples of suitable carrier material include silica, such as amorphous silica, particularly high surface area amorphous silica. Such carrier materials are commercially available from a number of sources, and include Davison 952 or Davison 955 grades of silica (surface area of 300 m^2/g and pore volume of 1.65 cm^3/g) supplied by the Davison Chemical Division of W. R. Grace and Company.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

14

and ES70 silica from Ineos Silicas.

[0053] Because organometallic compounds used in obtaining catalysts and catalyst precursors of the present invention may react with water, carrier material used is generally substantially dry. Water that is physically bound to the carrier material can be removed, such as by calcination, prior to forming catalyst precursor of the present invention.

[0054] Exemplary calcined carrier material can be carrier material that has been calcined at temperatures higher than 100 °C, or higher than 150 °C, or higher than 200 °C. To avoid sintering of the carrier material, calcination can be done at a temperature less than the sintering temperature of the carrier material. Calcination of a carrier material such as silica, is conveniently done at temperatures of less than 900 °C or less than 850 °C.

[0055] Any organomagnesium compound can be used when preparing a catalyst precursor for use in the present invention. Some suitable organomagnesium compounds include those shown in U.S. Patent No. 6,001,766. Organomagnesium compounds used in the present invention preferably include at least one dialkylmagnesium compound, such as compounds of the formula $R^2_mMgR^3_n$, where R^2 and R^3 are independently selected aliphatic or aromatic hydrocarbons (e.g., alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl groups, or mixtures thereof) which may be straight chain, branched, or cyclic; and where $m=2$ or 1, and $m+n=2$. In some embodiments, R^2 and R^3 each have 2 or more carbon atoms, or 4 or more carbon atoms. In some embodiments, R^2 and R^3 each have 12 or fewer carbon atoms, or 8 or fewer carbon atoms. Exemplary dialkylmagnesium compounds include *n*-butylethylmagnesium, dibutylmagnesium, di-*n*-hexylmagnesium, and *n*-butyl-*n*-octylmagnesium.

[0056] It will be understood by those skilled in the art that organomagnesium compounds (as well as other compounds disclosed herein) can be mixtures of more than one chemical formula. For example, dibutylmagnesium, or DBM (available from FMC, Gastonia, NC), is understood to include a mixture of *n*-butyl magnesium, *sec*-butyl magnesium, and *n*-octyl magnesium. It is also believed that some organomagnesium compounds from Akzo Nobel (Chicago, IL.) may

WO 03/022890

PCT/US02/21513

15

contain some aluminum alkyl.

[0057] Any alcohol, generally of formula R^1OH , may be used when preparing a catalyst precursor according to the present invention. Preferred alcohols have R^1O- groups which are capable of displacing alkyl groups on the magnesium atom. The inclusion of the alcohol step in the catalyst precursor synthesis produces a catalyst which, relative to the catalyst prepared without this step, is more active, requires less transition metal of the non-metallocene compound, and does not interfere with the performance of the metallocene component in the catalyst.

[0058] The R^1 group contains at least one carbon atom, or at least 2 carbon atoms or at least 4 carbon atoms. In some embodiments, the R^1 group can contain up to 12 carbon atoms or up to 8 carbon atoms. Suitable alcohols include, but are not limited to, methanol, ethanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, isobutanol, n-octanol, dodecanol, and 4-ethyl decanol.

[0059] The non-metallocene component of a transition metal includes at least one compound of a Group 4 or Group 5 transition metal, such as titanium and vanadium. Suitable non-metallocene components include those shown in U.S. Patent No. 6,001,766.

[0060] When a titanium non-metallocene compound is used, the titanium compound can be a compound having empirical formula



where each R^4 is an independently selected C_2-C_{10} alkyl, alkenyl or alkynyl group, which may be straight-chained, branched, or a combination thereof; y is greater than or equal to 1; and $x+y$ is the valence of the titanium, i.e., 2, 3, or 4. Suitable titanium compounds include those shown in U.S. Patent No. 6,001,766.

[0061] Non-limiting examples of such compounds include titanium halides, such as titanium tetrachloride, titanium alkoxides wherein the alkoxide moiety contains an alkyl radical of 2 to 10 carbon atoms, and mixtures thereof. $TiCl_4$ can be purchased from a number of suppliers, including, for example, Akzo-Nobel and Aldrich.

WO 03/022990

PCT/US02/21513

16

[0062] By way of illustration, a suitable titanium component may be prepared as follows. Silica, such as Davison grade 955 silica, which has been calcined at about 600 °C for about 4 hours under nitrogen flow, is slurried into an aliphatic hydrocarbon such as isopentane, isohexane, heptane, etc. The silica slurry is then heated to about 50–55 °C with stirring. At about 50–55 °C, organomagnesium, such as, dibutylmagnesium (DBM); alcohol, such as 1-butanol, and titanium compound, such as TiCl_4 , are sequentially combined with the slurry. After the addition of each reagent, the mixture is stirred for about 1 hour. Finally, the liquid phase is removed under nitrogen flow at about 50 °C, to yield a free-flowing powder.

[0063] As explained in U.S. Patent No. 5,336,652, the disclosure of which is incorporated by reference herein in its entirety, the amount of organomagnesium compound can be sufficient to react with the carrier, the added alcohol, and the tetravalent titanium compound, in order to incorporate a catalytically effective amount of titanium in the carrier. The amount of organomagnesium will generally be greater than 0.2 mmol/g, or greater than 0.4 mmol/g, or greater than 0.5 mmol/g, where the amount of organomagnesium compound is given as (mmol Mg/g carrier material). It is preferred not to add more organomagnesium compound than will be physically or chemically deposited into the support, since any excess of the organomagnesium compound in the liquid phase may react with other chemicals used for the catalyst synthesis and precipitate them outside of the support. The amount of organomagnesium compound will generally be less than 3.0 mmol/g, or less than 2.2 mmol/g, or less than 1.5 mmol/g.

[0064] If too little alcohol is used, then the catalytic activity attributable to the alcohol will be limited. Thus, the amount of alcohol will generally be greater than 0.5 mmol/mmol organomagnesium, or greater than 0.8 mmol/mmol organomagnesium. Too much alcohol, however, may react with other residual unreacted reagents. Thus, the amount of alcohol will generally be less than 2.0 mmol/mmol organomagnesium, or less than 1.5 mmol/mmol organomagnesium.

[0065] The reaction following addition of alcohol is typically carried out at a temperature above 25 °C, or above 40 °C, and below 80 °C, or below 70 °C.

WO 03/022890

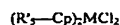
PCT/US02/21513

17

[0066] Because titanium serves as the active site during polymerization, the amount of titanium compound can be as much as is needed to get a sufficient level of activity. Thus, the amount of titanium compound will generally be greater than 0.1 mmol/g, or greater than 0.2 mmol/g, or greater than 0.3 mmol/g, where the amount of titanium compound is given as (mmol Ti/g carrier material). On the other hand, too much titanium compound may be detrimental, since excess is wasted, and may also react with other residual unreacted reagents. Moreover, high levels of Ti in the polymer may adversely affect polymer properties. Thus, the amount of titanium compound will generally be less than 4.5 mmol/g, or less than 2.5 mmol/g, or less than 1.5 mmol/g.

[0067] The metallocene component of a transition metal includes a compound of a Group 4 transition metal, such as metallocene compounds of zirconium, titanium and hafnium, preferably zirconium. Suitable metallocene components include those shown in U.S. Patent No. 6,001,766.

[0068] The metallocene compound may be obtained by any known method. In some embodiments, the metallocene component is obtained by reacting trialkylaluminum with a Group 4 transition metal compound of formula:



where M is a Group 4 transition metal, Cp denotes a cyclopentadienyl group and each R' is independently hydrogen or C₁-C₁₀ alkyl. The cyclopentadienyl group may be unsubstituted (each R' is hydrogen) or substituted (at least one R' is other than hydrogen). Further, the two R'-Cp groups may be independently selected and need not be identical to each other. Mixtures of metallocene compounds may also be used. Trialkylaluminum compounds include compounds of formula R''₃Al, where R'' is a C₁-C₁₀ alkyl, such as methyl, ethyl, isobutyl, n-octyl, etc. Mixtures of trialkylaluminum compounds may also be used.

[0069] One skilled in the art can obtain a metallocene component for use according to the present invention in a variety of ways. By way of illustration, a Zr component may be prepared by reacting (R'₃-Cp)₂ZrCl₂ with R''₃Al in a hydrocar-

WO 03/022890

PCT/US02/21513

18

bon solvent at ambient temperature.

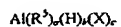
[0070] Before the metallocene component is contacted with the non-metallocene component, in one embodiment, the metallocene component is contacted with an alkylaluminum compound, such as a trialkylaluminum, as shown in U.S. Patent No. 6,001,766.

[0071] The metallocene and non-metallocene components are combined by any method. For example, the reaction product solution of the metallocene component can be combined with a slurry of the non-metallocene component in an aliphatic hydrocarbon at 50–55 °C, and the mixture then stirred for about 1 hour.

[0072] During preparation of the bimetallic catalyst precursors, MAO, optionally dissolved in a solvent such as toluene, is optionally combined with the metallocene and non-metallocene components, and the mixture stirred for about 1 hour at 50–55 °C. Addition of MAO is especially suitable when the metallocene component includes unsubstituted cyclopentadienyl groups (R is hydrogen). The liquid phase may then be removed, such as under nitrogen flow at about 50 °C, to yield catalyst precursor, which is preferably a free-flowing powder.

[0073] Activation of catalyst precursor may be undertaken prior to introduction into the polymerization reaction vessel, or in the polymerization reaction vessel.

[0074] The organoaluminum component can include an organoaluminum compound, as described in U.S. Patent No. 6,001,766. Particular cocatalysts include organoaluminum compounds having empirical formula



where R^5 is an organic radical as described below; X is a halide; a is an integer from 1 to 3; and $a+b+c=3$. The R^5 groups are independently selected alkyl or alkoxy groups which may be straight chain or branched, saturated or unsaturated. The R^5 groups preferably contain 30 or fewer carbons, or 10 or fewer carbon atoms. Non-limiting examples of suitable compounds having the above empirical formula include trialkylaluminum compounds, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexyl-

WO 03/022890

PCT/US02/1513

19

taluminum, triocetylaluminum, diisobutylhexylaluminum, and isobutyldihexylaluminum; alkyl aluminum hydrides, such as diisobutylaluminum hydride and dibexylaluminum hydride; alkylalkoxy organoaluminum compounds; and halogen-containing organoaluminum compounds, such as diethylaluminum chloride and diisobutylaluminum chloride.

[0075] Triethylaluminum may also be used, but because H_2 is a strong poison for triethylaluminum, use of triethylaluminum is less suitable when H_2 is used as a chain transfer agent.

[0076] MMAO (modified methylaluminoxane) components useful in the present invention include the MMAOs disclosed in U.S. Patent No. 6,001,766, wherein they are generally referred to as "mkytaluminoxanes" or more specifically as "modified methylaluminoxanes." In some embodiments, the MMAOs are at least partially soluble or colloidal suspendible in aliphatics (alkanes, alkenes, and alkynes) of about 4 to 10 carbon atoms. The modifying groups may include methyl groups, and preferably include alkyl groups having about 2 to 8 carbon atoms. MMAO mixtures may also be used, e.g., mixtures including linear and non-linear (e.g. cyclic) MMAO, and/or mixtures of MMAO that predominate in different oligomers.

[0077] MMAO is commercially available at a concentration of 8 wt% Al or less in paraffinic solvents (isopentane, hexane, heptane, etc.). These commercial solutions or suspensions are generally clear, but cloudiness is not expected to affect performance, or lead to difficulty in feeding the MMAO into the reactor. It is not expected that there should be any criticality on the particular MMAO selected.

[0078] Any effective amount of the cocatalyst components may be used in methods of the present invention. In general, the molar ratio of organoaluminum component to MMAO component will be in the range of 0.1 to 50, or 0.1 to 30, based on the aluminum content of each cocatalyst component.

[0079] Catalysts of the present invention may be used in any type of polymerization or copolymerization process, including, for example, fluidized-bed, slurry, or solution processes, such as for olefin polymerization or copolymerization reactions.

WO 03/022590

PCT/US02/21513

20

[0080] The choice of monomers used in a polymerization according to the present invention can be made by one skilled in the art based on the type of polyolefin to be produced. Polyethylenes, for example, may be produced by polymerizing ethylene, optionally in the presence of one or more higher olefins, such as one or more alpha-olefins. Suitable alpha-olefins include, for example, C₃-C₁₀ alpha-olefins, such as propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, and 1-octene. Mixtures of alpha-olefins may also be used.

[0081] Hydrogen can be used as a chain transfer agent in the polymerization reaction with the catalysts and methods of the present invention. Other reaction conditions being the same, a greater amount of hydrogen decreases the average molecular weight of the polymer. The ratio of hydrogen to monomer will vary depending on the desired average molecular weight of polymer, and can be determined by one skilled in the art for each particular application. When the desired polymer is polyethylene or an ethylene copolymer, the amount of hydrogen will generally be from 0 to 2.0 moles of hydrogen per mole of ethylene.

[0082] Polymerization temperature and time can be determined by one skilled in the art based on a number of factors, such as the type of polymerization process and the type of polymer to be prepared.

[0083] Polymerization temperature should be high enough to obtain an acceptable polymerization rate. In general, polymerization temperatures are greater than 30 °C, or greater than 75 °C. On the other hand, polymerization temperature should not be so high as to cause degradation of catalyst or polymer. Specifically with respect to a fluidized-bed process, the reaction temperature is not so high as to lead to sintering of polymer particles. In general, polymerization temperatures are less than 300 °C, or less than 115 °C, or less than 105 °C.

[0084] As is generally known, polymers such as polyolefins may be polymerized at temperatures that are partially determined by the density of the desired product. Thus, for example, polyethylene resins having densities below 0.92 g/cm³ are typically polymerized at temperatures from 60-90°C. Polyethylene resins having densities of 0.92 to 0.94 g/cm³ are polymerized at temperatures from 70-100 °C. Polyethylene resins having densities above 0.94 g/cm³ are polymerized at tem-

WO 03/022990

PCT/US02/21513

21

peratures from 80-115 °C. It should be appreciated that these temperatures and densities are approximate and are given for illustrative purposes only.

[0085] When a fluidized-bed reactor is used in a method of the present invention, one skilled in the art is readily able to determine appropriate pressures and other reaction conditions. Fluidized-bed reactors are typically operated at pressures of up to about 1000 psi (7 MPa), and are generally operated at pressures below about 350 psi (2 MPa). Typically, a fluidized-bed reactor is operated at a pressure above about 150 psi (1 MPa). As is known in the art, operation at higher pressures favors heat transfer because an increase in pressure increases the unit volume heat capacity of the gas.

[0086] Once the catalyst precursor is activated, the activated catalyst has a limited lifetime before it becomes deactivated. As is known to those skilled in the art, the half-life of an activated catalyst depends on a number of factors, such as the species of catalyst precursor and cocatalyst, the presence of impurities (e.g., water or oxygen) in the reaction vessel, and other factors. An appropriate length of time for carrying out a polymerization reaction can be determined by one skilled in the art for each particular situation.

[0087] Catalysts and methods of the present invention can be used to prepare various types of polyolefins, such as polyethylenes, including high density polyethylene (HDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). An LLDPE resin typically has a density of less than about 0.94 g/cm³, whereas an HDPE typically has a density of more than about 0.94 g/cm³. An HDPE is prepared from a feedstock with a high proportion of ethylene and only small amounts, typically up to about 1.5 mol%, of higher olefin. As the level of higher olefin in the feedstock increases, more higher olefin is incorporated into the polyolefin, which interferes with formation of dense crystalline regions. Thus, higher olefins may be used to obtain LLDPE, as the higher olefins decrease the density of polyethylenes.

[0088] As is known in the art, the higher alpha-olefins tend to be less reactive than ethylene, and so are generally incorporated into a polymer at a lesser mole fraction than their mole fraction in the feedstock. Further, each catalyst incorporates higher olefins at a rate specific to the catalyst. This property of the catalyst

WO 03/022890

PCT/US02/21513

22

composition is referred to as "higher alpha-olefin incorporation property" and is usually measured by determining the amount of a higher alpha-olefin (e.g., 1-butene, 1-hexene or 1-octene) required in the polymerization process, e.g. fluid-bed reactor process, to produce a copolymer of ethylene and the higher alpha-olefin having a given density. It is a matter of ordinary experimentation to determine what levels of higher olefin in the feedstock are required to produce a polyolefin of a desired density from a particular catalyst and higher olefin.

[0089] As noted above, higher olefins are optionally included in the monomer feedstock to adjust polymer properties, such as. Thus, polyethylenes produced with catalysts and methods of the present invention include polyethylene homopolymers, as well as polyethylene copolymers, where the term "copolymers" includes terpolymers and higher polymers. Polyethylene homopolymers prepared with catalysts and methods of the present invention are typically HDPEs. Polyethylene co- and higher-polymers may be HDPE or LLDPE, depending on the amount of higher olefin incorporated from the feedstock. Particular examples of polyethylene copolymers include, but are not limited to, ethylene/1-butene copolymers, ethylene/1-hexene copolymers, ethylene/4-methyl-1-pentene copolymers, ethylene/1-butene/1-hexene terpolymers, ethylene/propylene/1-hexene terpolymers and ethylene/propylene/1-butene terpolymers.

[0090] Catalysts of the present invention preferably have activities greater than about 1000 grams polyolefin/ gram catalyst, so that the deactivated catalyst (which was obtained from the activated catalyst) does not need to be removed before further processing of the polyolefin. Thus, polyolefins prepared according to the present invention generally include deactivated catalyst.

EXAMPLES

[0091] The present invention will be further illustrated by way of the following Examples, which, among other things, describe syntheses of catalyst precursors and catalysts of the present invention, and the use and evaluation of catalyst systems of the present invention in polymerization reactions. These examples are non-limiting and do not restrict the scope of the invention.

WO 03/072590

PCT/US02/21513

23

[0092] Unless stated otherwise, all percentages, parts, etc. presented in the examples are by weight.

Example 1: Preparation of Titanium Component

[0093] Davison grade 955 silica (6.00 g), which had been calcined at 600 °C under nitrogen flow for 4 hours, was placed into a Schlenk flask. Isohexane (~100 mL) was then added to the flask, and the flask was placed into an oil bath (55 °C). Dibutylmagnesium (DBM) (4.32 mmol) was added to the stirred silica slurry at 55 °C, and stirring was continued for 1 hour. Then, 1-butanol (4.10 mmol) was added at 55 °C and the mixture stirred for 1 hour. Finally, TiCl_4 (2.592 mmol) was added at 55 °C to the reaction medium and stirring was continued for 1 hour. The liquid phase was removed by evaporation under nitrogen flow to yield a free-flowing powder.

Example 2: Preparation of Catalyst Precursor

[0094] Powder prepared according to Example 1 (2.00 g) was reslurried in isohexane (~50 mL) and the slurry was heated to 50 °C. A Zr complex was prepared by reacting triisobutylaluminum (0.80 mmol) in heptane (~1 mL) with Cp_2ZrCl_2 (0.056 mmol, 0.0164 g). The solution of the Zr complex in heptane was added to the slurry.

[0095] After stirring the mixture at about 50 °C for about 1 hour, the liquid phase was removed by evaporation under nitrogen flow to yield a free-flowing powder. Weight percent of Ti and Zr were found to be 1.63 and 0.23, respectively.

Example 3: Preparation of Catalyst Precursor

[0096] Powder prepared according to Example 1 (2.00 g) was reslurried in isohexane (~50 mL) and the slurry was heated to 50 °C. A Zr complex was prepared by reacting triethylaluminum (0.80 mmol) in heptane (~0.5 mL) with Cp_2ZrCl_2 (0.108 mmol, 0.0316 g) in toluene. The solution of the Zr complex was added to the slurry.

[0097] After stirring the mixture at about 50 °C for about 1 hour, MAO in toluene

WO 63/022890

PCT/US02/21513

24

(3.00 mmol) was added to the slurry. After stirring the mixture at about 50 °C for about more 1 hour, the liquid phase was removed by evaporation under nitrogen flow to yield a free-flowing powder. Weight percent of Ti and Zr were found to be 1.53 and 0.42, respectively.

Examples 4 to 8: Polymerization Reactions

[0098] Ethylene/1-hexene copolymers were prepared with the bimetallic catalyst precursors and the cocatalyst mixture of TMA (trimethylaluminum) and MMAO in slurry polymerization reactions. An example is given below.

[0099] A 1.6 L stainless steel autoclave equipped with a magnet-drive impeller stirrer was filled with heptane (750 mL) and 1-hexene (30 mL) under a slow nitrogen purge at 50 °C, and then TMA and MMAO were added. The reactor vent was closed, the stirring rate increased to 1000 rpm, and the temperature increased to 95 °C. The internal pressure was raised 12 psi (83 kPa) with hydrogen and then ethylene was introduced to maintain the total pressure at 204-211 psig (1.41-1.45 MPa). Next, the temperature was decreased to 85 °C, 20.0-30.0 mg of the bimetallic catalyst precursor was introduced into the reactor with ethylene overpressure, and the temperature was increased and held at 95 °C. The polymerization reaction was carried out for 1 hour, and then the ethylene supply was stopped. The reactor was cooled to ambient temperature, and the polyethylene collected.

[0100] The slurry polymerization results using the catalyst precursor of Examples 2 and 3 are given in Table 1.

Table 1

Example	Catalyst Precursor	Cocatalyst Mixture TMA (mmol Al); MMAO (mmol Al)	Productivity (g/g hr)	\bar{M}_w (g/10 min)	X_{HMW}
4	Example 2	TMA (0); MMAO (2.4)	5110	3.7	0.93
5	Example 2	TMA (1.2); MMAO (2.4)	6030	8.2	0.69
6	Example 2	TMA (2.4); MMAO (2.4)	6890	18.7	0.59
7	Example 3	TMA (0); MMAO (2.0)	3530	3.9	0.88
8	Example 3	TMA (2.0); MMAO (2.0)	7010	26.6	0.59

[0101] X_{HMW} is the weight fraction of the HMW polymer component estimated

WO 03/021990

PCT/US02/21513

25

based on deconvolution of GPC data. The GPC chromatographs for the polymers of Examples 4 to 8 are shown in Figures 1 to 5, respectively.

[0102] The slurry data show that increasing the amount of TMA from 0 to 1.2 to 2.0 to 2.4 mmol in the cocatalyst mixture at a given MMAO loading (2.4 or 2.0 mmol) results in resins with a higher flow index and lower X_{PEW} , indicative of higher Zr efficiencies. The calculated Zr and Ti efficiencies for the catalyst systems of Table 1 are shown in Table 2. The efficiency is given in units of kilograms of polyethylene per gram of metal (Zr or Ti).

Table 2

Example	Catalyst Precursor	Cocatalyst Mixture TMA (mmol Al); MMAO (mmol Al)	Zr efficiency (kg PE/g Zr)	Ti efficiency (kg PE/g Ti)
4	Example 2	TMA (0); MMAO (2.4)	155.5	291.6
5	Example 2	TMA (1.2); MMAO (2.4)	812.7	255.3
6	Example 2	TMA (2.4); MMAO (2.4)	1228.2	249.4
7	Example 3	TMA (0); MMAO (2.0)	100.9	203.1
8	Example 3	TMA (2.0); MMAO (2.0)	684.6	270.4

[0103] The Zr efficiency is very dependent upon the TMA loading in the cocatalyst mixture, whereas the Ti efficiency remains in the 200–300 kg PE/g range whether TMA is present or not. Using MMAO alone as the cocatalyst results in a Zr efficiency of less than 200 kg PE/g Zr, but for a cocatalyst mixture of TMA and MMAO, the Zr efficiency increases by greater than 500%.

Example 9: Polymerization in Fluidized-bed

[0104] A resin sample was prepared in the fluidized-bed reactor with the catalyst precursor of Example 3. The process conditions and resin characteristics are given in Table 3.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

26

Table 3

Process Conditions	
Ethylene partial pressure, psi (kPa)	154 (1060)
Isopentane partial pressure, psi (kPa)	29.6, (204)
1-hexene/ethylene mole ratio (gas phase)	0.0076
H ₂ /ethylene mole ratio (gas phase)	0.0221
Bed Temperature, °C	85.0
MMAO, ppm	90
TMA, ppm	152
Overall Productivity, kg PE/kg catalyst	7688
Zr efficiency, kg PE/g Zr	787
Ti efficiency, kg PE/g Ti	286
Resin Characteristics	
Flow Index (I _{21.6}) g/10 min	13.9
MFR (I _{21.6} /I _{2.16})	110
Density, g/cm ³	0.952

[0105] While the invention has been described in connection with certain preferred embodiments so that aspects thereof may be more fully understood and appreciated, it is not intended to limit the invention to these particular embodiments. On the contrary, it is intended to cover all alternatives, modifications and equivalents as may be included within the scope of the invention as defined by the appended claims.

[0106] All patents, test procedures, and other documents cited herein, including priority documents, are fully incorporated by reference to the extent such disclosure is not inconsistent with this invention and for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

WO 03/021890

PCT/US02/21513

27

What is claimed is:

1. A process for producing polyolefin, the process comprising:
 - (a) combining a catalyst precursor and a cocatalyst, the catalyst precursor comprising a bimetallic catalyst precursor comprising a non-metallocene compound of a transition metal and a metallocene compound, and the cocatalyst comprising an organoaluminum component and a modified methylaluminoxane component, to obtain an activated catalyst;
 - (b) contacting the activated catalyst with olefin monomers under polymerization conditions to form polyolefin;
 - (c) determining at least one product parameter of the polyolefin; and
 - (d) varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on comparing the product parameter to a target product parameter.
2. The process of claim 1, wherein the at least one product parameter comprises a melt flow rate, and the target product parameter comprises a target melt flow rate.
3. The process of claim 2, wherein the melt flow rate is the flow index $I_{21.6}$.
4. The process of claim 2, wherein varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on the product parameter comprises comparing the melt flow rate to the target melt flow rate.

WO 03/022890

PCT/US02/1513

28

5. The process of claim 2, wherein varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on the product parameter comprises at least one of:
- (d1) increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate is less than the target melt flow rate; and
- (d2) decreasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate is greater than the target melt flow rate.
6. The process of claim 1, wherein the polyolefin comprises a relatively higher molecular weight polymer component and a relatively lower molecular weight polymer component, the at least one product parameter comprises a weight fraction of the higher molecular weight polymer component, and the target product parameter comprises a target weight fraction of the higher molecular weight polymer component.
7. The process of claim 6, wherein varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component based on the product parameter comprises increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the weight fraction of the higher molecular weight component is greater than the target weight fraction or decreasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the weight fraction of the higher molecular weight component is less than the target weight fraction.
8. The process of claim 1, wherein the contacting, determining, and varying are each done at least two times.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

29

9. The process of claim 1, wherein the organoaluminum component comprises at least one trialkylaluminum compound.
- 5 10. The process of claim 9 wherein the trialkylaluminum compound comprises at least one of trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum and trioctylaluminum.
- 10 11. The process of claim 1, wherein the molar ratio of aluminum in the organoaluminum component to aluminum in the modified methylaluminoxane component is in the range of 0.1 to 50.
- 15 12. The process of claim 1, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium and tantalum, and a metallocene component comprising at least one metallocene of at least one of titanium, zirconium, and hafnium.
- 20 13. The process of claim 12, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium and vanadium, and a metallocene component comprising at least one metallocene of zirconium.
- 25 14. The process of claim 1, wherein the olefin monomers comprises at least 80 wt% ethylene.
15. The process of claim 14, wherein the olefin monomers further comprises at least one C₃-C₁₀ alpha-olefin monomer.

WO 03/022990

PCT/US02/21513

30

16. The process of claim 1, wherein the at least one product parameter further comprises a melt flow ratio, and the target product parameter further comprises a target melt flow ratio.
17. The process of claim 16, wherein the melt flow ratio is $I_{21.6}/I_{2.15}$.
18. A process for producing polyolefins having a target melt flow rate, the process comprising:
- (a) combining a catalyst precursor and a cocatalyst, the catalyst precursor comprising a bimetallic catalyst precursor comprising a non-metallocene compound of a transition metal and a metallocene compound, and the cocatalyst comprising an organoaluminum component and a modified methylaluminoxane component, to obtain an activated catalyst;
 - (b) contacting the activated catalyst with olefin monomers under polymerization conditions to form polyolefin;
 - (c) determining a melt flow rate of the polyolefin; and
 - (d) increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate is less than the target melt flow rate or decreasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the melt flow rate is greater than the target melt flow rate.
19. The process of claim 18, wherein the melt flow rate is the flow index $I_{21.6}$.
20. The process of claim 18, wherein the contacting, determining, and varying are each done at least two times.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

31

21. The process of claim 18, wherein the organoaluminum component comprises at least one trialkylaluminum compound.
- 5 22. The process of claim 21, wherein the trialkylaluminum compound comprises at least one of trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum and trioctylaluminum.
- 10 23. The process of claim 18, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium and tantalum, and a metallocene component comprising at least one metallocene of at least one of titanium, zirconium, and hafnium.
- 15 24. The process of claim 23, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium and vanadium, and a metallocene component comprising at least one metallocene of zirconium.
- 20 25. The process of claim 18, wherein the olefin monomers comprises at least 80 wt% ethylene.
- 25 26. The process of claim 18, wherein the olefin monomers further comprises at least one C₃-C₁₀ alpha-olefin monomer.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

32

27. A process for producing polyolefins comprising a relatively higher molecular weight polymer component and a relatively lower molecular weight polymer component and having target weight fractions of higher and lower molecular weight polymer components, the process comprising:
- 5 (a) combining a catalyst precursor and a cocatalyst, the catalyst precursor comprising a bimetallic catalyst precursor comprising a non-metallocene compound of a transition metal and a metallocene compound, and the cocatalyst comprising an organoaluminum component and a modified methylaluminoxane component, to obtain an activated catalyst;
- 10 (b) contacting the activated catalyst with olefin monomers under polymerization conditions to form polyolefin;
- (c) determining the weight fraction of at least one of the higher molecular weight polymer component and the lower molecular weight polymer component; and
- 15 (d) varying the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component by increasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the weight fraction of the higher molecular weight component is greater than a target weight fraction or decreasing the ratio of organoaluminum component to modified methylaluminoxane component if the weight fraction of the higher molecular weight component is less than the target weight fraction.
- 20
28. The process of claim 27, wherein the contacting, determining, and varying are each done at least two times.
29. The process of claim 27, wherein the organoaluminum component comprises at least one trialkylaluminum compound.
- 30

WO 03/022890

PCT/US02/21513

33

30. The process of claim 29 wherein the trialkylaluminum compound comprises at least one of trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum and trioctylaluminum.
- 5 31. The process of claim 27, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium and tantalum, and a metallocene component comprising at least one metallocene of at least one of titanium, zirconium, and hafnium.
- 10 32. The process of claim 31, wherein the bimetallic catalyst precursor comprises a non-metallocene component comprising at least one of titanium and vanadium, and a metallocene component comprising at least one metallocene of zirconium.
- 15 33. The process of claim 27, wherein the olefin monomers comprises at least 80 wt% ethylene.
- 20 34. The process of claim 27, wherein the olefin monomers further comprises at least one C₃-C₁₀ alpha-olefin monomer.

WO 03/022890

PCT/US02/1513

34

35. A process for producing polyethylene copolymers having a target melt flow rate, the process comprising:

(a) combining:

(i) a bimetallic catalyst precursor comprising:

(A) a non-metallocene compound of at least one of titanium and vanadium and

(B) a metallocene compound of zirconium, and

(ii) a cocatalyst comprising:

(A) an organoaluminum compound selected from trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum and trioctylaluminum and

(B) modified methylaluminoxane,

to obtain an activated catalyst;

(b) contacting the activated catalyst with monomers under polymerization conditions to form polyethylene, the monomers comprising 80-99 wt% ethylene and 1-20 wt% of at least one C₃-C₁₀ alpha-olefin;

(c) determining a melt flow rate of the polyolefin; and

(d) increasing the ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane if the melt flow rate is less than the target melt flow rate or decreasing the ratio of organoaluminum to modified methylaluminoxane if the melt flow rate is greater than the target melt flow rate.

25

WO 03/022890

PCT/US02/21513

35

36. A process for producing polyolefins comprising a higher molecular weight polymer component and a lower molecular weight polymer component and having target weight fractions of higher and lower molecular weight polymer components, the process comprising:

- 5 (a) combining:
 - (i) a bimetallic catalyst precursor comprising:
 - (A) a non-metallocene compound of at least one of titanium and vanadium and
 - (B) a metallocene compound of zirconium, and
 - 10 (ii) a cocatalyst comprising:
 - (A) an organoaluminum compound selected from tri-methylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, tri-hexylaluminum and trioctylaluminum and
 - 15 (B) modified methylaluminoxane,
- to obtain an activated catalyst;
- (b) contacting the activated catalyst with monomers under polymeri-
zation conditions to form polyethylene, the monomers comprising
20 80-99 wt% ethylene and 1-20 wt% of at least one C₃-C₁₈ alpha-ole-
fin;
- (c) determining the weight fraction of the higher molecular weight
polymer component; and
- (d) varying the ratio of organoaluminum to modified methylaluminox-
ane by increasing the ratio of organoaluminum to modified meth-
25 ylaluminoxane if the weight fraction of the higher molecular
weight component is greater than a target weight fraction or de-
creasing the ratio of organoaluminum to modified methylalu-
minoxane if the weight fraction of the higher molecular weight
30 component is less than the target weight fraction.

WO 03/022890

PCT/US02/21513

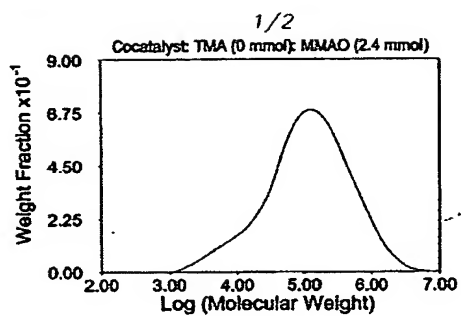


Fig. 1

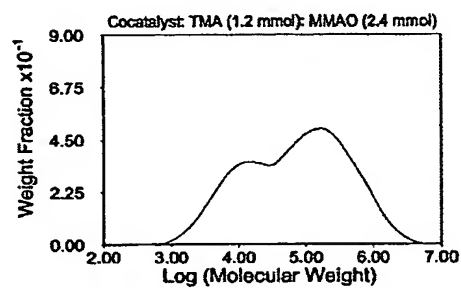


Fig. 2

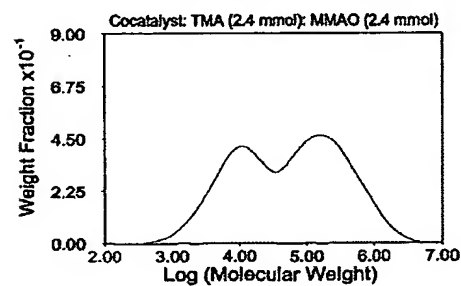


Fig. 3

WO 03/022990

PCT/US02/21513

2/2

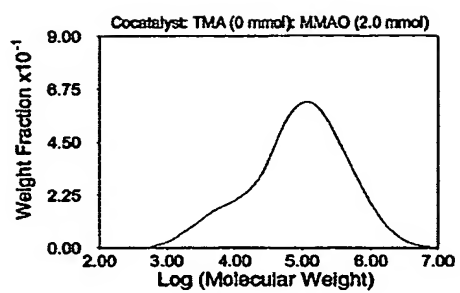


Fig. 4

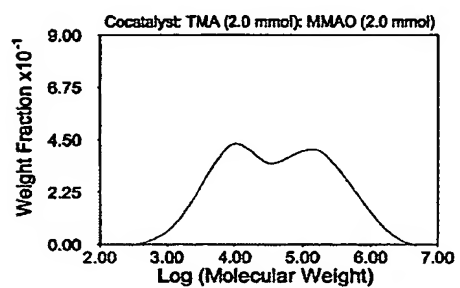


Fig. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/21513
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(T) : C08P 41/02, 4/022, 4/042, 4/051; C08G 85/00 US CL : 526/59, 60, 114, 119, 153, 160 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Mischow documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 526/59, 60, 114, 119, 153, 160 Documentation searched other than mishow documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,124,418 A (WHELBORN, Jr.) 23 June 1992 (23.06.1992) Examples 1-5.	1-36
A	US 5,525,678 A (MINK et al.) 11 June 1996 (11.06.1996) Examples 8-11.	1-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed to the credit of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family group.		
* Specific categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "T" earlier application or priority document to or after the international filing date "L" document which may have priority to which is cited in establishing the publication date of another document or other special reason (to specify) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" later document published after the international filing date so priority does not lie in relation to the application but cited to establish the principle or theory underlying the invention "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y+" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, each contribution being relevant to a person skilled in the art "W" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 August 2002 (27.08.2002) Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20513 Facsimile No. (703) 305-3330		Date of mailing of the international search report 02 OCT 2002 Authorized officer David Wu Telephone No. (703) 305-0641

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74) 代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(74) 代理人 100129713

弁理士 重森 一輝

(72) 発明者 ミンク、ロバート・アイ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 10591、タリータウン、クレセント・ドライブ 1416

(72) 発明者 ノーリン、トーマス・イー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08550、ウェスト・ウィンザー、ペライン・パス 7

(72) 発明者 シュルツキー、ケネス・ジー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、ノース・ビュー・ポイント 688

(72) 発明者 ダクソン、キース

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14052、イースト・オーロラ、フィルモア・アベニュー 141

(72) 発明者 シュレイジェンバーガー、サンドラ・ディ

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08884、ヒルズボロー、ホープ・コート 5

(72) 発明者 シロドカー、プラディープ・ピー

アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、ウィロウ・ウッド・トレイル 3118

F ターム(参考) 4J128 AA02 AB01 AC01 AC03 AC10 AC22 AC28 AC32 AD06 BA02A

BA02B BB01A BB02B BC05A BC15A BC15B BC25B CA28A CB23A EA01

EB02 EB05 EB07 EB09 EB10 FA01 GA01 GA05 GA06 GA08

GA26 GB07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.